




YALE UNIVERSITY
LIBRARY



STERLING
CHEMISTRY LABORATORY

WITHDRAW



Digitized by the Internet Archive
in 2024

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

M. VON LAUE UND R. W. POHL

139. BAND

MIT 307 TEXTABBILDUNGEN



BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
SPRINGER - VERLAG

1954

Alle Rechte vorbehalten.

Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg.

Printed in Germany.

Z 37
v. 139

Inhalt des 139. Bandes.

Erstes Heft.

(Abgeschlossen am 25. September 1954.)

	Seite
HOSEMANN, R., und S. N. BAGCHI, Die Berechnung der LORENTZ-invarianten Struktur der GREENschen Funktion der sog. allgemeinen Wellengleichung mittels Faltungsoperationen im MINKOWSKI-Raum und seinem FOURIER-Raum. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. Januar 1954)	1
MEIXNER, J., Thermodynamische Erweiterung der Nachwirkungstheorie. (Eingegangen am 4. Juni 1954)	30
SCHERRER, W., Zur linearen Feldtheorie. I. (Ein Wirkungsprinzip und seine Anwendung in der Kosmologie.) (Eingegangen am 11. Mai 1954)	44
RÖSSLER, F., Vorschlag zur Deutung der längstwelligen Ultrarotemission der Quecksilberhochdruckentladung. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. Mai 1954)	56
HAKEN, H., Zum Energieschema des Systems Elektron-schwingendes Gitter. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. Mai 1954)	66
NIEHRS, H., Elektronen-Doppelinterferenz unter Auslöschung des dritten Wellenfeldes. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 22. Juni 1954)	88
ALTENHEIN, H. J., und K. MOLIÈRE, Interferenzbrechung von Elektronenstrahlen. II. Die Feinstruktur der Interferenzen von Magnesiumoxyd-Kristallen. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Juli 1954)	103

Zweites Heft.

(Abgeschlossen am 16. Oktober 1954.)

BOERSCH, H., Experimentelle Bestimmung der Energieverteilung in thermisch ausgelösten Elektronenstrahlen. Mit 19 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. März 1954)	115
ZOCHER, H., Räumliche und zeitliche Asymmetriebetrachtungen in der Physik, insbesondere der Kristallphysik. (Eingegangen am 26. März 1954)	147
FRAGSTEIN, C. v., Die Bestimmung von Schichtdicke und optischen Konstanten bei „dünnen“ Schichtdicken. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. Mai 1954)	163
KRÖNER, E., Die isotropen Spannungsfunktionen der dreidimensionalen Elastizitätstheorie. (Eingegangen am 2. Juni 1954)	175
KOSSEL, F., und K. KREBS, Der Einfluß von Sekundärelektronen auf die Zündung von Hochfrequenzentladungen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. Juni 1954)	189
BAUER, A., und P. SCHULZ, Elektrodenfälle und Bogengradienten in Hochdruckentladungen, insbesondere bei Xenon. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 3. Mai 1954)	197

BUSZ, G., und W. FINKELNBURG, Thermische Lichtbögen hoher Temperatur und niedriger Brennspannung. Mit 12 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. Mai 1954)	212
SPEER, F., Eine Bestimmung des reflektierten Anteils der Sekundärelektronenemission von Kupfer und Gold. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Mai 1954)	226
STEUDEL, A., und H. THULKE, Ein Beitrag zu den Elektronenkonfigurationen im Ru I-Spektrum. (Eingegangen am 21. Juni 1954)	239

Drittes Heft.

(Abgeschlossen am 11. November 1954.)

BOERSCH, H., und K.-J. HANSZEN, Abbildung von Verdampfungsquellen mit dem Lochkameraverfahren. Mit 12 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. Mai 1954)	243
SCHMIDT, K. J., Die Elektronenlawine im Plattenzähler. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. Juni 1954)	251
SCHMIDT, K. J., Elektronen-Nachlieferung bei Lawinenentladungen in Gas-Dampf—Gemischen. (Ein Beitrag zum Mechanismus des Plattenzählers.) Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. Juni 1954)	266
GLASER, W., Zur Begründung der wellenmechanischen Elektronentheorie. (Eingegangen am 4. Juni 1954)	276
CZERNY, M., Zur Integration des PLANCKschen Strahlungsgesetzes. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. Juli 1954)	302
GOBRECHT, H., D. HAHN und B. GRETZINGER, Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz der Alkalipolysulfid- und Uranylsalzphosphore. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. Juni 1954)	309
WOLF, H. CH., Die sensibilisierte Fluoreszenz in organischen Mischkristallen. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. Juni 1954)	318
FISCHER, F., Der Einfluß von Gitterstörungen auf die ultraviolette Eigenabsorption von Kaliumjodid. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Juli 1954)	328
LANGE, H., Die Manganbanden und ihre Trennung im Lumineszenzspektrum von Calciumsilikat (Mn, Pb). Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 28. Juli 1954)	346
GRASS, G., Zur Anwendung der DRUDESchen Theorie der freien Elektronen auf das optische Verhalten der Metalle im Sichtbaren und Ultraviolett. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. Mai 1954)	358

Viertes Heft.

(Abgeschlossen am 26. November 1954.)

GOBRECHT, H., D. HAHN und K. SCHEFFLER, Zum Leuchtmechanismus von Zinkoxydphosphoren. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. Juni 1954)	365
LINDENBERGER, K. H., und P. MEYER, Zum Übergangseffekt der Nukleonkomponente in Blei und Kohle. Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. Juni 1954)	372

	Seite
LJOLJE, K., Zur Theorie der elektrischen Leitfähigkeit. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 13. Juli 1954)	388
CAPPELLER, U., und R. KLINGELHÖFER, Über eine γ - γ -Winkelkorrelation beim Zerfall von ^{99}Mo und das Termschema des ^{99}Tc . Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 16. Juli 1954)	402
PITSCH, W., und K. LÜCKE, Zur Theorie der elastischen Nachwirkung in kohlenstoffarmem α -Eisen bei Torsion. Mit 2 Figuren im Text. (Einge- gangen am 6. August 1954)	413
TIMM, U., H. NEUERT und B. ELSNER, Die Winkelverteilung der bei den D,D-Reaktionen im Bereich niedriger D-Energien emittierten Teilchen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. August 1954)	425
SCHMIDT, H., Lichtabsorption in klassischer und quantentheoretischer Be- schreibung. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. August 1954)	433
BUSSE, CL.-A., und F. SAUTER, Zur Theorie des elektrischen Widerstandes guter metallischer Leiter. (Eingegangen am 14. August 1954)	440
MAECKER, H., und T. PETERS, Das Elektronenkontinuum in der Säule des Hochstromkohlebogens und in anderen Bögen. Mit 12 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. Juni 1954)	448
WEGENER, H., Quantitative Untersuchungen der Oberflächendiffusion von Ka- lium auf Quarz. Mit 16 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Juli 1954)	464
HELLWEGE, K. H., und U. JOHNSEN, Dielektrische Anomalie wasserhaltiger Kristalle mit und ohne Strukturumwandlung. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Juli 1954)	484

Fünftes Heft.

(Abgeschlossen am 20. Dezember 1954.)

BENNEWITZ, H. G., und W. PAUL, Eine Methode zur Bestimmung von Kern- momenten mit fokussiertem Atomstrahl. Mit 8 Figuren im Text. (Ein- gegangen am 9. August 1954)	489
JUST, K., Zur Wahl von Feldgleichungen der projektiven Relativitätstheorie. (Eingegangen am 26. August 1954)	498
RUPPRECHT, G., Untersuchungen der elektrischen und lichtelektrischen Leit- fähigkeit dünner Indiumoxydschichten. Mit 13 Figuren im Text. (Ein- gegangen am 30. August 1954)	501
PAPAPETROU, A., Eine Theorie des Gravitationsfeldes mit einer Feldfunktion. (Eingegangen am 31. August 1954)	518
SÜSSMANN, G., Die Wärmekapazität des Atomkerns nach dem Gaströpfchen- modell. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. Oktober 1954)	533
SÜSSMANN, G., Die Freiheitsgrade des Gaströpfchenmodells für den Atom- kern. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. Oktober 1954)	543
BRUNNER, G., und A. LÖSCHE, Modellversuche zur Darstellung magnetischer Kernresonanzerscheinungen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. Juni 1954)	569
GENZEL, L., und W. ECKHARDT, Spektraluntersuchungen im Gebiet um 1 mm Wellenlänge. I. Konstruktion des Spektrometers und dessen Grund- spektren. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. August 1954)	578

	Seite
GENZEL, L., und W. ECKHARDT, Spektraluntersuchungen im Gebiet um 4 mm Wellenlänge. II. Die Rotationsspektren von HCN und H ₂ S. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. August 1954)	592
KLEINKNECHT, H., und K. SEILER, Einkristalle und <i>p</i> <i>n</i> -Schichtkristalle aus Silizium. Mit 17 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. Juli 1954) . .	599
KRANZ, J., Untersuchungen über die irreversible Magnetisierung und Nachwirkung. Mit 12 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. September 1954)	619
NISSEN, W., Untersuchungen an einem Wasserstoff-Hochdruckbogen. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. Juni 1954)	638
ZORLL, U., Gesetzmäßigkeiten in Elektronenbeugungsaufnahmen von Antimonschichten mit Textur. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. Juli 1954)	649
ZORLL, U., Gitterkonstanten und Textur dünner Indiumschichten. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. September 1954)	654
Autorenverzeichnis	658

Die Berechnung der Lorentz-invarianten Struktur der Greenschen Grundlösung der sog. allgemeinen Wellengleichung mittels Faltungsoperationen im Minkowski-Raum und seinem Fourier-Raum.

Von

R. HOSEMANN und S. N. BAGCHI*.

Herrn Professor Dr. MAX VON LAUE zur Vollendung des 75. Lebensjahres in Verehrung und Dankbarkeit gewidmet.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 6. Januar 1954.)

MARCEL RIESZ hat 1949 für hyperbolische Differentialgleichungen mittels RIEMANN-LIOUVILLEScher Integrale eine LORENTZ-invariante Lösung des CAUCHYschen Randwertproblems gegeben. Dabei treten gewisse Divergenzschwierigkeiten auf, die sich bei Verwendung von Faltungsintegralen aber völlig vermeiden lassen. In direkter Vorwärtsrechnung gewinnt man ohne jedes Tasten eindeutig durch die Form der Differentialgleichung gegeben die sog. GREENSche Grundlösung, die sich von der GREENSchen Funktion dadurch unterscheidet, daß sie unabhängig ist von willkürlichen Bedingungsbedingungen auf dem Rand und eine reelle, nur in der Vergangenheit von Null unterschiedliche Raum-Zeit-Funktion ist.

I. Einleitung und Problemstellung.

In zwei vorangegangenen Untersuchungen¹ wurde auf Grund von Faltungsoperationen eine neuartige mathematische Darstellung gewonnen, die im folgenden auf die sog. „allgemeine Wellengleichung“ im MINKOWSKI-Raum angewandt werden soll. Die Vorteile dieser Betrachtungsweise liegen, wie loc. cit. dargestellt, unter anderem im folgenden:

1. Erweiterung des Differentiationsprozesses zu einem Faltungsprozeß. Dadurch Beherrschung auch von unstetigen und nicht regulären Funktionen.

2. Erweiterung des Integrationsprozesses zu einem Faltungsprozeß. Dadurch Ermöglichung der eindeutigen Integration bis ins unbekannte „Unendliche“.

3. Definition des Funktionenkomplexes einer unendlichen Mannigfaltigkeit individueller Einzelfunktionen. Dadurch Erzwingung der Eindeutigkeit der FOURIER-Transformation bei Funktionenkomplexen.

4. Definition des Funktionenkomplexes der Multipole, insbesondere desjenigen der Punktfunktionen. Dadurch Erfassung von Funktionstypen, die für eine rationelle Strukturbeschreibung unentbehrlich sind.

* University College of Science, Calcutta, Indien.

¹ HOSEMANN, R., u. S. N. BAGCHI (1953 u. 1954): Gleichungen werden unter (I.44), (II.13) usf. zitiert.

5. Umfassende Vornahme von Rechenoperationen im FOURIER-Raum. Dadurch gelingt der Aufbau einer eigentlichen Funktionenalgebra.

6. Quantitative Behandlung von Funktionenkomplexen, die allen bekannten Konvergenzkriterien nicht zu gehorchen brauchen. Dadurch erst lassen sich physikalische Probleme frei von numerischen Behandlungsschwierigkeiten auf die einfachste und allgemeingültigste Art formulieren.

Es muß ausdrücklich betont werden¹, daß die durch gewisse Faltungsoperationen dabei eingeführte Berücksichtigung endlicher Präzisionen und endlicher Meßbereiche im Limes über jedes Maß gesteigert werden kann, beispielsweise die Präzision auf Werte unterhalb 10^{-300} cm (oder beliebig weniger), der Meßbereichdurchmesser auf 10^{300} Lichtjahre (oder beliebig mehr). Irgendeine Einschränkung der Allgemeingültigkeit der mittels dieser Algebra gewonnenen Ergebnisse besteht nicht².

Als besonders fruchtbar wird es sich erweisen, die zu bestimmenden Strukturen von vornherein im MINKOWSKI-Raum zu betrachten und nicht etwa die Zeit lediglich als Parameter mitzuführen, ja vielleicht sogar von vornherein „einen Zeitfaktor abzuspalten“³. Natürlich ist es an sich, wie die klassische spezielle Relativitätstheorie lehrt, nichts Neues, nach MINKOWSKI's Entdeckung (1910) irgendwelche Gleichungen LORENTZ-invariant als sog. „Weltgleichungen“ zu formulieren. In der Theorie der partiellen Differentialgleichungen hat sich ein derartiges Vorgehen erstaunlicherweise aber noch nicht eingebürgert⁴. Der Grund dafür ergibt sich aus der folgenden Untersuchung dadurch, daß die mathematische Formulierung vieler wichtiger Funktionen nach der klassischen Funktionentheorie auf unüberwindliche Schwierigkeiten

¹ Herrn Professor BOSE, Calcutta und Herrn Professor DINGHAS, Berlin, sind wir für diesen Hinweis zu Dank verpflichtet.

² Allerdings werden damit mancherlei mengentheoretische Eigenschaften irgendwelcher Funktionen oder Funktionale als zu einem Funktionenkomplex zugehörig zusammengeschlossen, ohne daß dann noch eine Möglichkeit besteht, derartige Feinheiten in Rechnung zu stellen. Für alle physikalischen Probleme sind diese Feinheiten allerdings ohne Bedeutung.

³ Die übliche Wellenmechanik benützt diese sehr bedenkliche Spezialisierung auf gewisse Funktionenklassen, beispielsweise die zeitabhängige und zeitunabhängige SCHRÖDINGERSche Wellenfunktion, von vornherein und gibt damit a fortiori einen großen Teil der Allgemeingültigkeit ihrer Schlußfolgerungen auf. Vgl. hierzu auch die dasselbe kritisierenden Bemerkungen von DE BROGLIE (1953a).

⁴ Vgl. hierzu z. B. SOMMERFELD (1947) oder SNEDDON (1951), wo eine Behandlung im dreidimensionalen FOURIER-Raum geübt wird, jedoch im pseudoeuklidischen vierdimensionalen FOURIER-Raum völlig unterbleibt. Vgl. dagegen aber die Untersuchungen von RIESZ (1937, 1949), die auf einer LORENTZ-invarianten RIEMANN-LIOUVILLESchen Integralgleichung aufbauen, dabei aber weder Punktfunktionen noch Faltungsoperationen benutzen und deshalb gleichfalls nicht zur endgültigen Lösung führen.

stößt, die sich erst durch den Begriff der Funktionenkomplexe, insbesondere den der Punktfunktionen überwinden lassen. Auf die Bedeutung der MINKOWSKISchen Betrachtungsweise aber weist MENDER¹ aufs neue hin. In Abschnitt II wird zunächst in Erweiterung zu den früheren Untersuchungen I, II ein Funktionenkomplex im MINKOWSKI-Raum und seine FOURIER-Transformierte im MINKOWSKI-FOURIER-Raum definiert. Abschnitt III beschäftigt sich mit den Funktionenkomplexen der Multipole, insbesondere auch mit der Vor- und Nachkegelschalenfunktion und der Rotationshyperboloidschalenfunktion. In Abschnitt IV wird die allgemeine Wellengleichung und ihre GREENsche Grundleösung sowie ihre Entartung, die Schwingungsgleichung, als Faltungsprodukt mit dem vierdimensionalen LAPLACE-Multipol definiert und besprochen. Abschnitt V gibt die Berechnung der raumzeitlichen Struktur der GREENschen Grundleösung.

Eine physikalische Interpretation der gewonnenen Ergebnisse ebenso wie die Anwendung des GREENschen Satzes zur Lösung des Randwertproblems erfolgt jedoch erst in einer späteren Untersuchung.

II. Funktionenkomplexe im MINKOWSKI-Raum und seinem FOURIER-Raum.

Es sei x der Ortsvektor im dreidimensionalen physikalischen Raum², c die Lichtgeschwindigkeit, t die Ortszeit, s_0, s_1, s_2, s_3 vier orthogonal zueinander stehende Einheitsvektoren und $i = \sqrt{-1}$. Dann spannt nach MINKOWSKI (1910) der Vierervektor

$$\underline{x} = x + i c t s_0 = \sum_{j=0}^3 x_j s_j; \quad x_0 = i c t \quad (1)$$

ein vierdimensionales „pseudoeuklidisches“ Kontinuum, die sog. „MINKOWSKISCHE Welt“ auf, die im folgenden kurz \underline{x} - oder MINKOWSKI-Raum genannt werden soll.

Der Vierervektor \underline{x} ist kovariant und unterliegt darum der LORENTZ-Transformation. Multipliziert man ihn mit sich selbst skalar, so erhält man damit eine Invariante:

$$\underline{x}^2 = x^2 - (c t)^2. \quad (2)$$

¹ MENDER (1949) sagt hierzu unter anderem: „The relativity theorie of the future may seek to formulate intrinsic relations between lines of general metric spaces without reference to any arbitrary chosen frame. In connection with this prophecy, I venture to elaborate MINKOWSKI's dictum that the laws of nature may find their most perfect expression in the statement of relations between world-lines ...“.

² Viele Vektoren, insbesondere die Ortsvektoren x, b und die Vierervektoren $\underline{x}, \underline{b}$ werden im folgenden einfachheitshalber und im Anschluß an EWALD (1940) durch lateinische Buchstaben gekennzeichnet. Alle unterstrichenen Größen sind Vierervektoren.

Ist dieser Ausdruck positiv (negativ, null), so wird der Vierervektor \underline{x} raumartig (zeitartig, lichtartig) genannt¹. Das Volumelement im MINKOWSKI-Raum ist gegeben durch

$$dv_{\underline{x}} = i c dt dv_x, \quad (3)$$

wobei dv_x ein Volumelement im dreidimensionalen physikalischen Raum ist. Bekanntlich ist auch $dv_{\underline{x}}$ invariant. Es werden weiterhin zwei LORENTZ-invariante skalare Hilfsfunktionen $f_1(\underline{x})$ und $f_2(\underline{x})$, genannt Präzision und Meßbereichgestaltfunktion² im MINKOWSKI-Raum definiert³:

$$f_1(\underline{x}) = 0 \quad \text{für alle } \underline{x} \underline{x}^* \geq \delta x^2 > 0, \quad (4)$$

wobei stets

$$\int f_1(\underline{x}) dv_{\underline{x}} = 1, \quad (5)$$

$$f_2(\underline{x}) = 1 \quad \text{für alle } \underline{x} \underline{x}^* \lesssim x_m^2. \quad (6)$$

Dabei kennzeichnet δx , x_m die Linearausdehnung des Präzisions- und Meßbereiches. Im Limes $\delta x \rightarrow 0$ enthält f_1 auch die DIRACsche δ -Funktion⁴. f_2 dagegen entspricht völlig dem von SOMMERFELD (1891) eingeführten „Konvergenzfaktor“. Ist $g(\underline{x})$ irgendeine LORENTZ-invariante Ortsfunktion, so werden die folgenden Integralfunktionen definiert:

$$\mathfrak{F}_0 g(x, ct) = \int g(x, ct) e^{2\pi i \nu t} d(ct) = \Gamma\left(x, \frac{\nu}{c}\right), \quad (7)$$

$$\mathfrak{F}_3 g(x, ct) = \int g(x, ct) e^{-2\pi i (bx)} dv_x = \Gamma(b, ct), \quad (8)$$

$$\underline{\mathfrak{F}} g(\underline{x}) = \int g(\underline{x}) e^{-2\pi i (\underline{b} \underline{x})} dv_{\underline{x}} = G(\underline{b}). \quad (9)$$

Dabei gilt

$$\underline{b} = b + i \frac{\nu}{c} s_0 = \sum_{r=0}^3 b_r s_r; \quad b_0 = i \frac{\nu}{c}, \quad (10)$$

$$(\underline{b} \underline{x}) = bx - \nu t; \quad dv_{\underline{b}} = i dv_b \frac{1}{c} d\nu. \quad (11)$$

Die zeitartige Transformation \mathfrak{F}_0 von g ebenso wie die raumartige Transformation \mathfrak{F}_3 von g führt nach (7) und (8) zu den sog. „Mischtransfor-

¹ Jeden Vierervektor \underline{a} mit $\underline{a}^2 = 0$ nennt RIESZ (1949) entsprechend „vecteur de lumière.“

² EWALD (1940) hat gezeigt, welche außerordentliche Hilfe derartige Gestaltfunktionen bei der Berechnung von Strukturen bieten.

³ f_1 entspricht der Funktion h der früheren Untersuchungen I, II, während f_2 dort s genannt wurde.

⁴ Es sei auch hier ausdrücklich betont, daß bei diesem Limes die Funktionsfolge der f_1 ungleichmäßig gegen die δ -Funktion konvergiert. Insbesondere ist die bekannte Definition nach DIRAC

$$\delta(x) = 0 \quad \text{für alle } x \neq 0; \quad \int \delta(x) dx = 1$$

ungeeignet als Ausgangspunkt für eine Funktionenalgebra.

mierten“, die in der theoretischen Physik eine große Rolle spielen und weder zum MINKOWSKI-Raum noch zu seinem FOURIER-Raum gehören. Im Gegensatz dazu führt die MINKOWSKI-Transformation $\tilde{\mathfrak{F}}$ nach Gl. (9) zu einer Ortsfunktion $G(\underline{b})$ im vierdimensionalen pseudoeuklidischen MINKOWSKI-Raum, der von dem Vierervektor \underline{b} , definiert in Gl. (10) aufgespannt ist. Er setzt sich zusammen aus dem bekannten dreidimensionalen Wellenzahlvektor b und enthält als zeitartige Komponente die durch die Lichtgeschwindigkeit dividierte Frequenz ν des durch „FOURIER-Synthese“ darstellbaren raumzeitlichen Vorganges $g(\underline{x})$. Die Inverstransformation ist definiert durch

$$\tilde{\mathfrak{F}}_0^{-1} G\left(b, \frac{\nu}{c}\right) = \int G\left(b, \frac{\nu}{c}\right) e^{-2\pi i \nu t} d\left(\frac{\nu}{c}\right) = \Gamma(b, ct), \quad (12)$$

$$\tilde{\mathfrak{F}}_3^{-1} G\left(b, \frac{\nu}{c}\right) = \int G\left(b, \frac{\nu}{c}\right) e^{+2\pi i (b \cdot x)} dv_b = \Gamma\left(x, \frac{\nu}{c}\right), \quad (13)$$

$$\underline{\tilde{\mathfrak{F}}}^{-1} G(\underline{b}) = \int G(\underline{b}) e^{+2\pi i (\underline{b} \cdot \underline{x})} dv_{\underline{b}} = g(\underline{x}). \quad (14)$$

Für stetige Funktionen oder solche mit normierter Fluktuation gilt¹:

$$\int g(x, ct) d(ct) = \Gamma(x, 0) = \tilde{\mathfrak{F}}_3^{-1} G(b, 0), \quad (15)$$

$$\int g(x, ct) dv_x = \Gamma(0, ct) = \tilde{\mathfrak{F}}_0^{-1} G\left(0, \frac{\nu}{c}\right), \quad (16)$$

$$\int g(x, ct) dv_x d(ct) = G(0, 0). \quad (17)$$

Ebenso gilt für Funktionen mit gewissen Konvergenzeigenschaften¹

$$\tilde{\mathfrak{F}} \tilde{\mathfrak{F}}^{-1} G = G; \quad \tilde{\mathfrak{F}}^{-1} \tilde{\mathfrak{F}} g = g, \quad (18)$$

$$\tilde{\mathfrak{F}}_0 \tilde{\mathfrak{F}}_3 = \tilde{\mathfrak{F}}_3 \tilde{\mathfrak{F}}_0 = \underline{\tilde{\mathfrak{F}}}; \quad \tilde{\mathfrak{F}}_0^{-1} \tilde{\mathfrak{F}}_3^{-1} = \tilde{\mathfrak{F}}_3^{-1} \tilde{\mathfrak{F}}_0^{-1} = \underline{\tilde{\mathfrak{F}}}^{-1}. \quad (19)$$

Für andere geeignete Funktionsklassen¹ gilt fernerhin das sog. Faltungstheorem der FOURIER-Transformation:

$$\underline{\tilde{\mathfrak{F}}} g_1 g_2 = \widehat{G_1 G_2}; \quad \underline{\tilde{\mathfrak{F}}} \widehat{g_1 g_2} = G_1 G_2, \quad (20)$$

falls gilt

$$G_1 = \underline{\tilde{\mathfrak{F}}} g_1; \quad G_2 = \underline{\tilde{\mathfrak{F}}} g_2. \quad (21)$$

Dabei ist das vierdimensionale Faltungsprodukt definiert durch

$$\widehat{g_1 g_2} = \widehat{g_2 g_1} = \int g_1(\underline{y}) g_2(\underline{x} - \underline{y}) dv_{\underline{y}}, \quad (22)$$

$$\widehat{G_1 G_2} = \widehat{G_2 G_1} = \int G_1(\underline{c}) G_2(\underline{b} - \underline{c}) dv_{\underline{c}}. \quad (23)$$

¹ Es wird weiter unten bewiesen werden, daß all diese Relationen allgemein gültig sind, sobald man sich nur beschränkt auf die Eigenschaften der Funktionskomplexe, zu denen die individuellen Funktionen g, G gehören.

Hierbei ist \underline{y} bzw. \underline{c} ein bei der Integration über den ganzen MINKOWSKI-Raum bzw. seinen FOURIER-Raum laufender Viererortsvektor mit dem invarianten vierdimensionalen Volumelement $dv_{\underline{y}}$ bzw. $dv_{\underline{c}}$. Die MINKOWSKI-Transformierten der in den Gln. (4) bis (6) definierten Hilfsfunktionen werden Meßbereichgestaltfunktion F_2 und Präzision F_1 genannt¹.

$$\mathfrak{F} f_1 = F_2(\underline{b}); \quad \mathfrak{F} f_2 = F_1(\underline{b}). \quad (24)$$

Bezeichnet wieder analog wie in (4) und (6) δb , b_m die lineare Ausdehnung der Präzision F_1 bzw. der Meßbereichgestaltfunktion F_2 im FOURIER-Raum, so folgt aus (4) bis (6) nach allgemein bekannten Gesetzmäßigkeiten der FOURIER-Transformation [vgl. dazu (15) bis (17)]

$$F_1(\underline{b}) = 0 \quad \text{für} \quad \underline{b} \cdot \underline{b}^* > (\delta b)^2 > 0, \quad (25)$$

$$\int F_1 dv_{\underline{b}} = 1, \quad (26)$$

$$F_2(\underline{b}) = 1 \quad \text{für alle} \quad \underline{b} \cdot \underline{b}^* < b_m^2, \quad (27)$$

$$\delta b \cdot x_m \sim 1; \quad \delta x \cdot b_m \sim 1. \quad (28)$$

Je ausgedehnter also der Meßbereich, je größer also die Linearausdehnungen x_m , b_m sind, um so punktförmiger sind die Präzisionsfunktionen f_1 , F_1 . Ein Funktionenkomplex g , G ist definiert durch

$$g(\underline{x}) = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \lim_{\delta b \rightarrow 0} (\widehat{f_1 g_r}) \cdot f_2, \quad (29)$$

$$G(\underline{b}) = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \lim_{\delta b \rightarrow 0} (\widehat{F_1 G_s}) \cdot F_2. \quad (30)$$

Im Fall dieses Grenzwertes gilt dann stets

$$(\widehat{f_1 g_r}) \cdot f_2 = \widehat{f_1(g_r f_2)}, \quad (31)$$

$$(\widehat{F_1 G_s}) \cdot F_2 = \widehat{F_1(G_s F_2)}. \quad (32)$$

Denn ob man die individuelle Funktion g_r , G_s zuerst mit der punktförmigen Präzision f_1 , F_1 faltet, also in δx , δb -Umgebungen verschmiert und dann durch Multiplikation mit dem Konvergenzfaktor f_2 , F_2 außerhalb des Meßbereiches, nämlich „im Unendlichen“ gewissermaßen „abschneidet“, ist in diesem Falle ohne Einfluß auf die Größe g , G . Darüber hinaus gibt es eine unendliche Mannigfaltigkeit individueller Funktionen g_r , G_s , die sich lediglich mengentheoretisch voneinander unterscheiden, in (29), (30) eingesetzt aber zum selben Resultat g , G führen. Die individuellen Funktionen g_r , G_s des Funktionenkomplexes g , G unterscheiden sich voneinander, so kann man es auch ausdrücken, nur

¹ Man beachte den Wechsel der Indizes in Gl. (24); für F_1 wurde an anderer Stelle (II) das Zeichen H genommen.

innerhalb „Null-Umgebungen“ $\delta x, \delta b$ und im „Unendlichen“ jenseits der Meßgrenzen x_m, b_m . Nach dem Faltungstheorem (22), (23) gilt, falls man zunächst für die Funktionen $f_1, f_2, g_r, F_1, F_2, G_s$ geeignete Vertreter auswählt:

$$\widehat{\mathfrak{F}}(\widehat{f_1 g_r}) \cdot f_2 = F_2(\widehat{G_r F_1}). \quad (33)$$

Also folgt aus (29) bis (33) für alle g_r, G_s der Funktionenkomplexe g, G

$$\widehat{\mathfrak{F}} g = G; \quad \widehat{\mathfrak{F}}^{-1} G = g. \quad (34)$$

Dabei ist es, wie gesagt, vom physikalischen Standpunkt aus uninteressant, welche speziellen Funktionen g_r, G_s man in (31) bis (33) substituieren mag, sofern man nur die Null-Umgebungen δx etwa kleiner als 10^{-300} cm und den Meßbereich x_m größer als 10^{300} Lichtjahre wählt. Ähnlich wie in der gewöhnlichen Algebra das Einführen der Zeichenrechnung große Vorteile brachte, so wird auch die Funktionentheorie durch diese Faltungsoperationen erst zu einer eigentlichen Funktionenalgebra, in der man an ganzen Funktionenkomplexen g, G irgendwelche mathematischen Operationen vornehmen kann, ehe man sich unter Zuhilfenahme spezieller analytischer Ausdrücke g_r, G_s in allzu detaillierte numerische Berechnungen verliert. Eine besonders wichtige Rolle spielen bei diesen Funktionenkomplexen die Punktfunktionen und Multipole. Der nächste Abschnitt wird sich mit einigen ihrer Eigenschaften im vierdimensionalen pseudoeuklidischen Fall beschäftigen.

III. Multipole im MINKOWSKI-Raum und seinem FOURIER-Raum, insbesondere der Vierergradienten und LAPLACE-Multipol.

Auch der Begriff des Komplexes der Punktfunktionen $P(\underline{x}), P(\underline{b})$ ist nach I und II ein relativer: Zu ihm gehört jede Funktion, die nur in einer $\delta\delta$ -Umgebung, die klein ist gegenüber der oben diskutierten δ -Umgebung von null verschiedene Werte hat:

$$\left. \begin{aligned} P(\underline{x}) &= 0 \quad \text{für} \quad \underline{x}\underline{x}^* > (\delta\delta x)^2 > 0; & \int P(\underline{x}) dv_{\underline{x}} &= 1 \\ P(\underline{b}) &= 0 \quad \text{für} \quad \underline{b}\underline{b}^* > (\delta\delta b)^2 > 0; & \int P(\underline{b}) dv_{\underline{b}} &= 1; \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

mit

$$0 < \delta\delta x \ll \delta x; \quad 0 < \delta\delta b \ll \delta b.$$

Weniger scharf ist die folgende, durchaus auch ausreichende Definition [vgl. I (36) bis (38)]:

$$\widehat{P}f_1 = f_1; \quad \widehat{P}F_1 = F_1. \quad (36)$$

† Man beachte, daß „Null-Umgebung“ wie „Unendlichkeitsbegriff“ in der hier gegebenen Darstellung nur etwas Relatives bedeuten. Denn der Grenzprozeß (29), (30) beschäftigt sich nicht auch mit der singulären Stelle $\delta x = 0, \delta b = 0$. Diese Bescheidung in der Definition des Funktionsbegriffes trägt reiche Früchte: Alle Gln. (7) bis (34) und viele andere aus ihnen abgeleitete haben für die betreffenden Funktionenkomplexe g, G volle Gültigkeit.

Diese Definition soll im folgenden stets zugrunde gelegt werden. (35) wie (36) definieren eindeutig den relativen Begriff des Komplexes der Punktfunktion im \underline{x} - und \underline{b} -Raum. Beispielsweise ist

$$\left. \begin{aligned} P(ct - ct_a); \quad P(ct - ct_a) = 0 \quad \text{für} \quad c|t - t_a| > \delta \delta x, \\ \int P(ct - ct_a) d(ct) = 1. \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

eine „eindimensionale“ Punktfunktion zur Ortszeit $t = t_a$. Sie stellt somit im MINKOWSKI-Raum eine zur Zeitachse senkrecht stehende dreidimensionale Ebene dar, die die Zeitachse bei $t = t_a$ schneidet und längs ihrer ganzen Fläche das normierte Gewicht 1 hat. Umgekehrt stellt die dreidimensionale Punktfunktion

$$\left. \begin{aligned} P(x - x_a); \quad P(x - x_a) = 0 \quad \text{für} \quad |x - x_a| > \delta \delta x \\ \int P(x - x_a) dv_x = 1 \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

eine parallel zu der Zeitachse liegende Gerade dar, die durch den Welt-punkt $(x_a, 0)$ geht und überall ein zu 1 normiertes Gewicht hat und zweifellos ist

$$P(x - x_a) \cdot P(ct - ct_a) = P(\underline{x} - \underline{x}_a); \quad \underline{x}_a = x_a + i ct_a s_0 \quad (39)$$

wieder eine vierdimensionale Punktfunktion entsprechend (35) im Welt-punkt $\underline{x} = \underline{x}_a$, die sich algebraisch als Produkt der eindimensionalen Punktfunktion (37) mit der dreidimensionalen Punktfunktion (38), geometrisch als Schnittpunkt der durch (37) dargestellten dreidimensionalen Ebene mit der durch (38) dargestellten Geraden gewinnen läßt. Wählen wir zwei dicht beieinander liegende vierdimensionale Punktfunktionen mit entgegengesetzt gleichem Gewicht $1/2\gamma$, $-1/2\gamma$, so ist

$$P_1^{(1)}(\underline{x}) = \frac{1}{2\gamma} [P(\underline{x} + \gamma s_1) - P(\underline{x} - \gamma s_1)]; \quad |\gamma| \ll \delta x; \quad (39a)$$

der sog. „nach s_1 gerichtete Dipol“ am Orte $\underline{x} = 0$. Dabei ist γ irgendeine reelle oder komplexe skalare Größe und s_1 ein Einheitsvektor in irgendeiner Richtung des vierdimensionalen MINKOWSKI-Raumes. s_1 kann raum- oder zeitartig sein. Ist insbesondere die aus dem Punktfunktionenkomplex gewählte individuelle Funktion P stetig und $|\gamma|$ genügend klein gegenüber ihrer integralen Breite¹, so stellt (39a) die partielle Ableitung von P in Richtung s_1 dar. Ist umgekehrt $0 < \delta \delta x < |\gamma| \ll \delta x$, so liegen beide Pole deutlich separiert auseinander². Alle diese mannigfachen Dimensionierungen liefern stets nur Dipole $P^{(1)}$, die durchaus zum selben

¹ Genannt erste Dimensionierung in II.

² Genannt zweite Dimensionierung in II.

Funktionenkomplex (39a) gehören. Aus (35) und (36) folgt stets für jeden Funktionenkomplex g

$$\int g(\underline{x}) P(\underline{x} - \underline{x}_a) d v_{\underline{x}} = g(\underline{x}_a); \quad \widehat{g(\underline{x})} P(\underline{x} - \underline{x}_a) = g(\underline{x} - \underline{x}_a). \quad (40)$$

Faltet man dagegen g mit dem durch (39a) gegebenen Dipol, so folgt ganz entsprechend

$$\widehat{g(\underline{x})} P_1^{(1)}(\underline{x} - \underline{x}_a) = \frac{\delta g(\underline{x} - \underline{x}_a)}{\delta x_1}. \quad (41)$$

Dies ist nichts anderes als die partielle Ableitung von g nach x_1 am Orte $\underline{x} = \underline{x}_a$. Wie man aus der linken Seite aber erkennt, ist sie definiert auch für beispielsweise unstetige Funktionen g . Durch diese Faltungsoperation wird also der rechtsstehende nur für stetige Funktionen anwendbare Differentialausdruck in entscheidender Weise erweitert. Wenn im folgenden bisweilen die rechtsstehende Schreibweise einfachheitshalber und weil sie eingebürgert ist, benutzt wird, so bedeutet dieses im Sinne der dargestellten Funktionenalgebra doch keinesfalls eine Beschränkung auf „einmal differenzierbare“ Funktionen g . Auch den Vierernableroperator kann man entsprechend (39a) durch vier orthogonal zueinander gerichtete Dipole definieren [vgl. hierzu (1) und (10)]:

$$\underline{V}(\underline{x}) = \sum_{r=0}^3 P_r^{(1)} s_r. \quad (42)$$

Der Vierergradient von g stellt sich also als nichts anderes heraus als das folgende Faltungsprodukt:

$$\underline{V}g = \widehat{\underline{V}g}; \quad \underline{V} = \sum_{r=0}^3 \frac{\delta}{\delta x_r} s_r. \quad (43)$$

Natürlich ist auch hier der durch die Faltung dargestellte Ausdruck weit allgemeiner als der durch den üblichen Vierernableroperator in (43) rechts gekennzeichnete Ausdruck, setzt er ja auch hier keinerlei Voraussetzungen für die Stetigkeit von g voraus. Einfachheitshalber werden wir im folgenden gelegentlich auch die übliche Schreibweise anwenden. In gleicher Weise definiert man, was hier nicht näher ausgeführt zu werden braucht, den gerichteten Dipol (39a) und den Vierernableroperator (42) auch im MINKOWSKI-FOURIER-Raum. Aus (9) und (40) folgen weitere wichtige Beziehungen:

$$\underline{\mathfrak{F}} P(\underline{x} - \underline{x}_a) = e^{-2\pi i (\underline{b} \underline{x}_a)}; \quad \underline{\mathfrak{F}} P_0^{(1)} = -2\pi i \frac{v}{c}, \quad (44)$$

$$\underline{\mathfrak{F}} \underline{V}(\underline{x}) = 2\pi i \underline{b}; \quad \underline{\mathfrak{F}}^{-1} \underline{V}(\underline{b}) = -2\pi i \underline{x}. \quad (45)$$

Dabei ist natürlich zum Beispiel $-2\pi i \underline{x}$ auch wieder nur eine spezielle (in diesem Falle möglichst einfache) Funktion g , eines Funktionenkomplexes, der nur innerhalb des durch $f_2(\underline{x})$ gegebenen Meßbereiches

linearen Charakter hat, „im Unendlichen“ aber unzählige Freiheitsgrade aufweist. Große Bedeutung hat auch¹

$$P^{(-1)}(ct) = \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ für alle } ct > 0 \\ 0 \text{ für alle } ct < 0. \end{array} \right\} \quad (46)$$

Denn es gilt nach I, (78) und (79):

$$\widehat{g(\underline{x})} P^{(-1)}(ct) = \int_{-\infty}^t g(x, c\vartheta) d(c\vartheta), \quad (47)$$

$$\underline{\mathfrak{F}} P^{(-1)}(ct) = \frac{1}{2} P\left(\frac{v}{c} - 0\right) - \frac{1}{2\pi i \frac{v}{c}}. \quad (48)$$

Das rechts in (47) stehende partielle Integral ist klassisch definiert nur, falls g nach $-\infty$ zu genügend schnell gegen null konvergiert. Im Gegensatz dazu ist das in (47) linksstehende Faltungsprodukt eindeutig für einen g -Komplex definiert, gleichgültig welches die Werte von g „im Unendlichen“ sind. Somit findet auch der Integrationsprozeß durch Faltungsoperationen genau so wie der Differentiationsprozeß durch Faltungsoperationen eine entscheidende Erweiterung. Ohne mißverständlich zu werden, werden wir uns im folgenden bisweilen auch des rechts in (47) stehenden in seiner Gültigkeit enger begrenzten Ausdruckes bedienen. (48) rechts stellt den Integraloperator der partiellen Zeitintegration² dar. Man beachte, daß ein Integraloperator stets zwei Summanden aufweist: Eine Punktfunktion mit dem Gewicht $\frac{1}{2}$ und eine reziproke Ortsfunktion, multipliziert mit $\pm 1/2\pi i$. Bildet man die FOURIER-Transformierte von (47), so entsteht nach dem Faltungstheorem (20) im FOURIER-Raum einfach das Produkt vom Integraloperator (48) mit G . Bildet man die FOURIER-Transformierte von (43) links, so entsteht in gleicher Weise nach demselben Faltungstheorem das Produkt aus dem links in (45) stehenden Differentialoperator mit G . Differentiation und Integration im MINKOWSKI-Raum entsprechen eineindeutig

¹ In der elektrotechnischen Literatur ist diese Funktion als „Einheitsstoß“ bekannt.

² Das Vorzeichen des zweiten Summanden in (48) ist umgekehrt wie (I.80). Das hat seinen Grund in der im Vorzeichen gleichfalls anderen Definition (7), die gewählt werden mußte, damit für den Vierervektor \underline{b} in (10) der zweite Summand ein positives Vorzeichen hat. Es wird sich später herausstellen, daß Gl. (10) nach Multiplikation mit dem PLANCKSchen Wirkungsquantum einen Energie-Impulsvierer liefert

$$h \underline{b} = \underline{p} = p + i \frac{H}{c} s_0,$$

dessen zeitartige Komponente in der üblichen MINKOWSKISchen Darstellung stets ein positives Vorzeichen aufzuweisen hat. Auf diese Weise werden alle Gleichungen am übersichtlichsten.

Multiplikationen im MINKOWSKI-FOURIER-Raum. Hierauf basiert die gesamte Operatorenrechnung für raumzeitliche Probleme¹.

Von Bedeutung sind noch die folgenden Relationen, die man leicht nachprüft (vgl. hierzu auch Anhang III von I):

$$P(a\xi) = \frac{1}{a} P(\xi); \quad \xi \text{ skalare Größe} \quad (49)$$

$$2c P(\xi^2 - c^2) = P(\xi - c) + P(\xi + c). \quad (50)$$

Insbesondere erlangen die folgenden eindimensionalen Punktfunktionen, die sich aus (49) und (50) sofort errechnen lassen, eine große Bedeutung:

$$\text{RHS}(\underline{b}) = P(\underline{b}^2 + \alpha^2) = \frac{1}{2u} \left[P\left(u - \frac{v}{c} w_v\right) - P\left(u + \frac{v}{c} w_v\right) \right] - \frac{c}{2v} \left[P\left(\frac{v}{c} - u w_u\right) + P\left(\frac{v}{c} + u w_u\right) \right], \quad (51)$$

$$\text{VNS}(\underline{x}) = P(\underline{x}^2) = \frac{1}{2r} [P(r - ct) - P(r + ct)], \quad (52)$$

$$|x| = r; \quad |b| = u; \quad w_v = \sqrt{1 - \left(\frac{\alpha c}{v}\right)^2}; \quad w_u = \sqrt{1 + \left(\frac{\alpha}{u}\right)^2}. \quad (53)$$

(52) ist nichts anderes als eine Funktion, die nur auf der Oberfläche des Vor- und Nachkegels vom $\underline{x}=0$ von null verschiedene Werte hat und wird daher Vor-Nachkegelschalenfunktion VNS genannt, wobei diese Schalen mit $1/2r$ bzw. $-1/2r$ gewichtet sind. (51) ist in gleicher Weise eine Rotationshyperboloidschalenfunktion RHS, falls α eine reelle Invariante ist. Geht diese gegen null, so entartet auch (51) in eine VNS-Funktion.

Ein Tripol ist als Faltungsprodukt zweier Dipole (39a) definiert. Man erhält sofort

$$P_1^{(2)}(\underline{x}) = \widehat{P_1^{(1)}} \widehat{P_1^{(1)}} = \frac{1}{(2\gamma)^2} [P(\underline{x} + 2\gamma s_1) - 2P(\underline{x} - 0) + P(\underline{x} - 2\gamma s_1)]. \quad (54)$$

Faltet man diesen Tripol mit g , entsteht entsprechend (41) eine Erweiterung der zweiten partiellen Ableitung g nach x_1 auch für unstetige Funktionen g , insbesondere ergibt das Faltungsprodukt des Nableroperators (42) mit sich selbst den vierdimensionalen LAPLACE-Operator:

$$\left. \begin{aligned} \underline{\nabla}^2 &= \widehat{\underline{\nabla}} \widehat{\underline{\nabla}} \cdot (\underline{x}) = \sum_{j=0}^3 P_j^{(2)}(\underline{x}) \\ \widehat{\underline{\nabla}} \widehat{\underline{\nabla}} g &= \sum_{r=0}^3 \frac{\partial^2 g}{\partial x_r^2} = \underline{\nabla}^2 g. \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

¹ Vgl. hierzu z.B. SNEDDON (1951), der allerdings noch nicht die MINKOWSKI-Transformierte und die Multipole benützt.

Natürlich ist auch hier wieder der linksstehende Ausdruck weit allgemein gültiger als der rechtsstehende, doch werden wir vom letzteren der Einfachheit halber Gebrauch machen, ohne im einzelnen darauf aufmerksam machen zu müssen, daß dieser Differentialausdruck auch für in der zweiten partiellen Ableitung unstetige Funktion g wohl definiert ist.

IV. Definition und Integralwerte der LORENTZ-invarianten GREENSchen Grundlösung der sog. allgemeinen Wellengleichung.

Betrachtet sei aus gewissen, hier nicht darstellbaren Gründen die folgende homogene vierdimensionale partielle Differentialgleichung ersten Grades und zweiter Ordnung der skalaren LORENTZ-invarianten Größe¹ $\varepsilon(\underline{x})$:

$$\nabla^2 \varepsilon - 4\pi^2 \alpha^2 \varepsilon = 0; \quad \alpha = \frac{1}{\Delta x} = \text{reell} \quad (56)$$

(verallgemeinerte Wellengleichung nach COURANT-HILBERT).

Dabei ist Δx eine reelle Invariante von zunächst unbekannter physikalischer Bedeutung². Für $\alpha \rightarrow 0$ geht (56) über in die sog. Schwingungsgleichung:

$$\nabla^2 \varepsilon = 0. \quad (57)$$

Gl. (56) werde aus gleichfalls erst später ersichtlichen Gründen „gestörte Wellengleichungen“ genannt. Dabei kann in (56) und (57) der LAPLACE-Operator entsprechend (54) und (55) auch als Faltungsprodukt mit dem LAPLACE-Dipol ausgedrückt werden. Die gesuchte Lösungsmannigfaltigkeit für $\varepsilon(\underline{x})$ wird dann also auch derartige unstetige Funktionen liefern können. Die GREENSchen Grundlösungen $\gamma(\underline{x})$, $\gamma_0(\underline{x})$ dieser beiden Differentialgleichungen werden nun dadurch definiert, daß sie statt ε in (56) bzw. (57) eingesetzt eine vierdimensionale Punktfunktion liefern³.

$$\nabla^2 \gamma - 4\pi^2 \alpha^2 \gamma = P(\underline{x} - 0), \quad (58)$$

$$\nabla^2 \gamma_0 = P(\underline{x} - 0). \quad (59)$$

¹ Im dreidimensionalen Fall entspricht (56) rein formal bis auf das falsche Vorzeichen einer „freien Schwingung“ mit dem „Eigenwert“ k

$$\nabla^2 u + k^2 u = 0; \quad \nabla^2 = \text{div grad},$$

die als Spezialfall aus der allgemeinen Schwingungsgleichung $\nabla^2 u$ mit demselben Eigenwert k hervorgeht. Es wird sich später herausstellen, daß in (56) auch die Invariante α einen Eigenwert darstellt. DE BROGLIE (1953b) behandelt eine ähnliche Wellengleichung (56), doch setzt er statt $-\alpha^2$ bei sich α^2 ein. In einer späteren Untersuchung wird Gl. (56) aus bekannten Gleichungen abgeleitet und ihre zentrale Bedeutung für die Physik bewiesen. RIESZ (1949) diskutiert eine (56) entsprechende lineare Wellengleichung, die außerdem noch einen inhomogenen Anteil und die ersten partiellen Ableitungen von ε enthält. Derartige Differentialgleichungen nennt HADAMARD (1932) „partielle lineare Differentialgleichungen vom normalen hyperbolischen Typ“.

² Ihre physikalische Bedeutung wird in einer späteren Untersuchung gefunden.

³ Die Gln. (58) und (59) definieren die Eigenschaften von γ , γ_0 , am Orte $\underline{x} = 0$ eine vierdimensionale „Einheitsquelle“ aufzuweisen. In der Literatur wird unter

Die Bedeutung der Definitionsgleichungen (58) und (59) erkennt man sofort, wenn man den bekannten GREENSchen Satz vierdimensional als Weltgleichung formuliert¹:

$$\widehat{\widehat{u \widehat{v} w} - w \widehat{v} u} = u \widehat{\widehat{v} w} - w \widehat{\widehat{v} u}. \quad (60)$$

Setzt man hier $u = \varepsilon$, $w = \gamma$ bzw. γ_0 , so erhält man bei Integration über die Weltvolumen v_x , das den Punkt $\underline{x} = 0$ mit enthält, aus (56) und (59) die folgenden Relationen²:

$$\varepsilon(0) = \int_{F_x} (\varepsilon \widehat{\widehat{v} \gamma} - \gamma \widehat{\widehat{v} \varepsilon}) dF_x, \quad (61)$$

$$\varepsilon(0) = \int_{F_x} (\varepsilon \widehat{\widehat{v} \gamma_0} - \gamma_0 \widehat{\widehat{v} \varepsilon}) dF_x. \quad (62)$$

Dabei kennzeichnet der Index null den Spezialfall $\alpha = 0$. Da die Formeln in allem dieselben bleiben, erübrigt sich im folgenden die gesonderte Diskussion dieses Spezialfalles. Weiterhin ist F_x die dreidimensionale Oberfläche des Weltvolumens v_x mit dem Oberflächenelementvierer dF_x , der raumartig (zeitartig) die Form annimmt

$$dF_r = dF_x c dt; \quad dF_0 = -i dv_x s_0, \quad (62a)$$

wobei im ersten Fall dF_x das zweidimensionale Oberflächenelement des dreidimensionalen Volumens v_x als nach außen weisenden Dreivektor darstellt, während dv_x wie üblich ein dreidimensionales Volumelement ist. Durch Gl. (61) und (62) ist gezeigt, daß sich ε im Weltpunkt $\underline{x} = 0$ aus seinen Werten längs einer diesen Weltpunkt umhüllenden dreidimensionalen Oberfläche berechnen läßt. Offensichtlich sind die Definitionsgleichungen (56) und (57) also sinnvoll. Was allein noch fehlt, ist eine weitere Zusatzbedingung derart, daß zur Errechnung von ε im „Aufpunkt“ P am Weltorte $\underline{x} = 0$ seine Randwerte längs einer Oberfläche ausreichen, die in der Vergangenheit dieses Aufpunktes P liegt. Man kommt dadurch zu der Zusatzbedingung (65), wobei die Zerlegung

einer GREENSchen Funktion im allgemeinen eine solche verstanden, die entweder auf einer Oberfläche F_x oder deren Gradient normal zu dieser Oberfläche verschwindet oder die auch gewisse Bedingungsgleichungen $U(\varepsilon)$ für die Lösungsmannigfaltigkeit ε zu erfüllen hat*. Die folgenden Definitionsgleichungen (63) bis (65) definieren also eindeutig eine GREENSche Grundlösung γ bzw. γ_0 unabhängig von der speziellen Form der Oberfläche F_x .

¹ Diese LORENTZ-invariante Fassung findet man z.B. auch bei RIESZ (1949).

² In einer folgenden Untersuchung wird gezeigt, daß die Gln. (61) und (62) eine außerordentliche Verallgemeinerung und Vereinfachung des KIRCHHOFFSchen Gesetzes der Beugungstheorie darstellen und die retardierten Potentiale in allgemeiner wie auch in der speziellen, von LIÉNHARD-WIECHERT gegebenen Form enthalten.

(63) zweckmäßig ist¹:

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2, \quad (63)$$

$$(\widehat{\underline{V}} \widehat{\underline{V}} \gamma_1 - 4\pi^2 \alpha^2 \gamma_1) = P(\underline{x} - 0); \quad (\widehat{\underline{V}} \widehat{\underline{V}} \gamma_2 - 4\pi^2 \alpha^2 \gamma_2) = 0, \quad (64)$$

$$\gamma(x, ct) = 0 \quad \text{für } t > 0 \text{ und überall reell.} \quad (65)$$

Offensichtlich enthält γ nach (63) also zwei Summanden, deren erster nach (64) die Einheitsquelle beherbergt, während der zweite die Wellengleichung identisch in \underline{x} erfüllt. Die in (65) schließlich gegebene Zusatzforderung, daß γ überall reell ist, ergibt sich daraus, daß auch ε als eine zwar noch unbekannte physikalische Größe überall reell angenommen wird. Es wird im folgenden bewiesen, daß durch diese Bedingungengleichungen (63) bis (65) die gesuchte GREENSche Grundlösung γ eindeutig festliegt, womit dann auch das in (61) und (62) formulierte Randwertproblem einen physikalischen Sinn bekommt. Dies ist umgekehrt auch ein gewisses Argument dafür, daß die Gl. (56) zumindest nicht physikalisch sinnlos ist. Doch soll es nicht Aufgabe dieser Untersuchung sein, in die nun zu ergründenden mathematischen Zusammenhänge einen physikalischen Sinn hineinlegen zu wollen².

Zunächst werden die folgenden MINKOWSKI-Transformierten definiert:

$$\underline{\mathfrak{F}} \varepsilon = E(\underline{b}); \quad \underline{\mathfrak{F}} \gamma_1 = G_1(\underline{b}); \quad \underline{\mathfrak{F}} \gamma_2 = G_2(\underline{b}), \quad (66)$$

$$\underline{\mathfrak{F}}_0 \gamma = \underline{\mathfrak{F}}_3^{-1} G = F\left(x, \frac{v}{c}\right), \quad (67)$$

$$\underline{\mathfrak{F}}_3 \gamma = \underline{\mathfrak{F}}_0^{-1} G = F(b, ct). \quad (68)$$

Während (66) also Volltransformierte definiert, sind durch (67) und (68) die schon in (7) und (8) besprochenen Mischtransformierten gekennzeichnet³.

¹ Gl. (65) benutzt auch RIESZ (1949), statt (64) aber ein RIEMANN-LIOUVILLESches Integral I^2 , wobei auch die Punktfunktion fehlt: $\underline{V}^2 I^2 = 1$. Gl. (64) allein findet man in ähnlicher Weise bei JORDAN-PAULI (1928) und bei DIRAC (1934) mit $\gamma_1 = 0$, wobei γ_2 nach zusätzlichen Randbedingungen genügt und D -Funktion genannt wird [vgl. Gl. (79) unten].

² Es ist bemerkenswert, daß in der Literatur die Formulierung derartiger Definitionsgleichungen (63) bis (65) fehlt und die Gewinnung der GREENSchen Grundlösung darum meistens tastend erfolgt. RIESZ (1949) schildert die sich für die heutigen Theorien ergebende Sachlage wie folgt (S. 95): „En s'essayant d'une manière générale et assez vague, on entend par solution élémentaire d'une équation linéaire aux dérivées partielles une fonction V qui, dans une certaine région, satisfait à l'équation sans second membre et admet, dans un certain point une singularité d'un ordre d'infinitude convenable.“ Gleichzeitig verweist er auf die noch präzisere Beschreibung dieses vagen Sachverhaltes bei HADAMARD (1949). S. 115 bis 134.

³ In der Theorie der partiellen Differentialgleichungen [vgl. SOMMERFELD (1947), S. 50] findet man folgende Ansätze für Einheitsquellen:

Zerlegt man γ in einen zu $\underline{x} = 0$ geraden Anteil γ_g und einen ungeraden Anteil γ_u , so folgt aus (65) zwingend:

$$\gamma = \gamma_g + \gamma_u = 2\gamma_g P^{(-1)}(-ct) = 2\gamma_u P^{(-1)}(-ct) \quad (69)$$

mit

$$\gamma_g(\underline{x}) = \gamma_g(-\underline{x}); \quad \gamma_u(\underline{x}) = -\gamma_u(-\underline{x}). \quad (70)$$

Gerader und ungerader Anteil sind also in der Vergangenheit identisch miteinander, in der Zukunft aber einander entgegengesetzt gleich. Die Transformation von (56) und (64) führt mit Hilfe von (45), (54) und (20) sofort auf:

$$(\underline{b}^2 + \alpha^2) E(\underline{b}) = 0, \quad (71)$$

$$-4\pi^2(\underline{b}^2 + \alpha^2) G_1(\underline{b}) = 1, \quad (72)$$

$$(\underline{b}^2 + \alpha^2) G_2(\underline{b}) = 0. \quad (73)$$

E und G_2 sind also Funktionen, die entsprechend (51) nur auf den Oberflächen der Rotationshyperboloide $\underline{b}^2 + \alpha^2 = 0$ von null verschiedene Werte haben dürfen. Sind $E_r(\underline{b})$, $G_{2r}(\underline{b})$ irgendwelche unbekannte Hilfsfunktionen im \underline{b} -Raum, so müssen sich die beiden genannten Funktionen also mit Hilfe von (51) in der folgenden Form darstellen lassen:

$$E(\underline{b}) = E_r(\underline{b}) \cdot \text{RHS}(\underline{b}); \quad G_2(\underline{b}) = G_{2r}(\underline{b}) \text{RHS}(\underline{b}). \quad (74)$$

Dagegen folgt aus (72):

$$G_1(\underline{b}) = -\frac{1}{4\pi^2(\underline{b}^2 + \alpha^2)}. \quad (75)$$

Wir beweisen nun, daß γ_1 stets den in \underline{x} geraden Anteil γ_g und γ_2 stets den in \underline{x} ungeraden Lösungsanteil γ_u vollständig enthält:

$$\gamma_1 = \gamma_g; \quad \gamma_2 = \gamma_u. \quad (76)$$

eindimensional:	zweidimensional:	dreidimensional:	vierdimensional:
$\Gamma = \frac{1}{2i\hbar} e^{ik x-x_0 }$	$= -\frac{1}{2\pi} \lg \frac{1}{\rho}$	$\frac{1}{4\pi r}$	$-\frac{1}{4\pi^2 R^2}$

Besonders bemerkenswert ist es, daß der vierdimensionale Ansatz in einer Form diskutiert wird, als ob die vierte Dimension gleichfalls reell wäre. Dadurch geht das Wesentliche der MINKOWSKISCHEN Idee verloren. Kein Wunder darum, wenn ein derartiger Ansatz physikalisch nicht fruchtbar werden konnte. Bemerkenswert ist weiterhin, daß allen vier Ansätzen die Punktfunktion fehlt und daß sie im wesentlichen lediglich Mischtransformierte sind. RIESZ (1949) gelangt durch derartiges Tasten zu einem Ansatz, der in einem gewissen Grenzwert auf den Lösungsanteil γ_0 führt [vgl. die folgende Gl. (93) und RIESZ l. c. S. 93], aber wegen des Fehlens einer Punktfunktion zu mancherlei Divergenzschwierigkeiten Anlaß gibt. Die in den Gln. (63) bis (65) gefundenen Bedingungen dagegen führen in direkter Vorwärtsrechnung, ohne irgendein Probieren zu einem Ergebnis, das im folgenden errechnet werden soll.

Sie stellt in jedem Falle eine mögliche Lösung dar. Denn (75) ist eine in \underline{b} gerade Funktion, folglich muß dieses auch für ihre Inverstransformierte in bezug auf $\underline{x} = 0$ gelten. Auf (75) läßt sich leicht die \mathfrak{F}_0^{-1} oder die \mathfrak{F}_3^{-1} -Transformation anwenden und ergibt (vgl. Anhang I und II)

$$\mathfrak{F}_0^{-1} G_1 = I_1(b, ct) = -\frac{\sin 2\pi u w_u |ct|}{4\pi u w_u}, \quad (77)$$

$$\mathfrak{F}_3^{-1} G_1 = I_1\left(x, \frac{v}{c}\right) = \begin{cases} -\frac{\cos 2\pi v w_v \frac{v}{c}}{4\pi v} & \text{für } \left(\frac{v}{c}\right)^2 \geq \alpha^2 \\ -\frac{e^{-2\pi v \sqrt{\alpha^2 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}}{4\pi v} & \text{für } \left(\frac{v}{c}\right)^2 \leq \alpha^2. \end{cases} \quad (78)$$

Beide Funktionen sind, wie es auch sein muß, in bezug auf $x=0$, $b=0$, $t=0$, $v=0$ gerade. Die Nebenbedingung (65) verlangt nun entsprechend (70), daß die folgende Relation erfüllt ist¹:

$$\mathfrak{F}_0^{-1} G_2 = I_2(b, ct) = \frac{\sin 2\pi u w_u ct}{4\pi u w_u}. \quad (79)$$

Dann und nur dann nämlich ist die Summe aus (77) und (79) für positive Ortszeiten vom Werte null. Es ist darum in keinem Falle möglich, daß $I_2(b, ct)$ auch einen in $t=0$ geraden Anteil aufweist. Denn dann würden ja entgegen (65) auch für die GREENSche Grundlösung selbst in der Zukunft von null verschiedene Werte auftreten. Es ist damit (76) bewiesen und gezeigt, daß diese Gleichung die direkte Folgerung der Nebenbedingung (65) ist. Die zu errechnende GREENSche Grundlösung wird also nach dem Eindeutigkeitstheorem (18) wirklich die einzig mögliche sein, die alle Bedingungen (63) bis (65) identisch erfüllt. Aus (77) und (79) folgt sofort durch Addition:

$$I(b, ct) = \frac{\sin 2\pi u w_u ct}{2\pi u w_u} \cdot P^{(-1)}(-ct), \quad (80)$$

wobei also entsprechend (48) gilt

$$P^{(-1)}(-ct) = \begin{cases} 0 & \text{für } t > 0 \\ 1 & \text{für } t < 0. \end{cases} \quad (81)$$

Aus (79) folgt durch \mathfrak{F}_0 -Transformation entsprechend (44):

$$G_2(\underline{b}) = \frac{1}{8\pi i u w_u} \left[P\left(\frac{v}{c} + u w_u\right) - P\left(\frac{v}{c} - u w_u\right) \right], \quad (82)$$

was entsprechend (51) eine RHS-Funktion ist. Damit ist also Nebenbedingung (74), damit auch (73) und (64) rechts erfüllt. Also folgt ins-

¹ Diese Mischtransformierte haben schon JORDAN und PAULI (1928) diskutiert und ihre LORENTZ-Invarianz bewiesen. Sie nennen sie D -Funktion (vgl. Fußnote 1, S. 14).

gesamt für die MINKOWSKI-Transformierte der gesuchten GREENschen Funktion als Summe von (75) und (82), indem man dabei noch (54) benutzt:

$$G(\underline{b}) = \frac{i}{2\pi} \left[\frac{1}{2} P(\underline{b}^2 + \alpha^2) - \frac{1}{2\pi i (\underline{b}^2 + \alpha^2)} \right], \quad (83)$$

was man auch in linearisierter Form wie folgt anschreiben kann:

$$G(\underline{b}) = \frac{1}{4\pi i u} \left[\frac{1}{2} P\left(u + \frac{v}{c} w_v\right) + \frac{1}{2\pi i \left(u + w_v \frac{v}{c}\right)} - \frac{1}{2} P\left(u - w_v \frac{v}{c}\right) + \frac{1}{2\pi i \left(u - w_v \frac{v}{c}\right)} \right], \quad (84)$$

$$G(\underline{b}) = \frac{i v}{4\pi c} \left[\frac{1}{2} P\left(\frac{v}{c} - u w_u\right) - \frac{1}{2\pi i \left(\frac{v}{c} - u w_u\right)} + \frac{1}{2} P\left(\frac{v}{c} + u w_u\right) - \frac{1}{2\pi i \left(\frac{v}{c} + u w_u\right)} \right]. \quad (85)$$

Die Gln. (83) bis (85) stellen also nichts anderes dar, als den „Integraloperator“ der gesuchten GREENschen Grundleistung, der interessanterweise dieselbe Form wie der lineare Integraloperator (48) hat. Für die der Gl. (78) entsprechende \mathfrak{F}_3^{-1} -Transformierte von G_2 folgt (vgl. Anhang III)

$$\mathfrak{F}_3^{-1} G_2 = I_2\left(x, \frac{v}{c}\right) = \begin{cases} 0 & \text{für } \left|\frac{v}{c}\right| < \alpha \\ \frac{i \sin 2\pi r \frac{v}{c} w_v}{4\pi r} & \text{für } \left|\frac{v}{c}\right| > \alpha. \end{cases} \quad (86)$$

Addiert man hierzu (78), so folgt

$$\mathfrak{F}_3^{-1} G = I\left(x, \frac{v}{c}\right) = \begin{cases} -\frac{e^{-2\pi i r \frac{v}{c} w_v}}{4\pi r} & \text{für } \left(\frac{v}{c}\right)^2 > \alpha^2 \\ -\frac{e^{-2\pi r \sqrt{\alpha^2 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}}{4\pi r} & \text{für } \left(\frac{v}{c}\right)^2 < \alpha^2. \end{cases} \quad (87)$$

Die Mischtransformierten (80) und (87) spielen längs der Geraden $u = 0$ bzw. längs der dreidimensionalen Ebene $v = 0$ eine besondere Rolle, da sie nach (15) bis (17) gewisse Integralwerte der GREENschen Grundleistung liefern. Es folgt sofort:

$$\int \gamma(x, ct) dv_x = I(0, ct) = \frac{\sin 2\pi \alpha ct}{2\pi \alpha} P^{(-1)}(-ct), \quad (88)$$

$$\int \gamma(x, ct) d(ct) = I(x, 0) = -\frac{e^{-2\pi r/\Delta x}}{4\pi r}, \quad (89)$$

$$\int \gamma(x, ct) dv_x d(ct) = G(0, 0) = -\frac{(\Delta x)^2}{4\pi^2}. \quad (90)$$

(89) wird für $\alpha \rightarrow 0$ „NEWTONSches Potential“ genannt¹, während es andernfalls in der YUKAWASchen Theorie der Kernmesonenfelder eine Rolle spielt, wobei Δx als „Abklingstrecke“ der Kernanziehungskräfte interpretiert wird². Auch (87) spielt für $\alpha = 0$ in der Literatur eine Rolle und wird dann als von $r \rightarrow 0$ ausgehende Kugelwelle interpretiert, wobei „der Zeitfaktor abgespalten ist“³. Es ist bemerkenswert, daß diese Größe (87) in ihrer Bedeutung als Mischtransformierte in der Literatur nicht erkannt wird³ und nur durch Probieren ermittelt worden ist⁴.

Es ist der Vorzug der hier gegebenen Darstellung, daß die Integraleigenschaften (88) bis (90) der GREENSchen Grundlösung notwendige Folgen der Bedingungsgleichungen (63) bis (65) sind und daß bewiesen werden konnte, daß es für diese Definitionsgleichungen (63) bis (65) keine andere Lösung als die in (83) bis (90) gegebene gibt.

V. Die Struktur der GREENSchen Grundlösung.

Da Gl. (83) LORENTZ-invariant formuliert war, so sind sicher auch die Integraleigenschaften (88) bis (90) invariant, also für alle Inertialsysteme dieselben. Es verschwindet demnach in (88) der Integralwert der GREENSchen Grundlösung in der Zukunft aller Inertialsysteme. Hieraus folgt notwendig, daß diese gesuchte GREENSche Grundlösung selbst für alle Inertialsysteme nur in der Vergangenheit vom null verschieden sein kann. Dieses ist dann und nur dann erfüllt, wenn γ außerhalb des Vorkegels des Weltpunktes $x = 0$ überall verschwindet. Zu seiner Berechnung betrachten wir zunächst die Integralwerte (88) und (89) für den Spezialfall $\alpha \rightarrow 0$. Wir erhalten also die folgenden Integraleigenschaften der GREENSchen Grundlösung γ_0 der Schwingungsgleichung (57):

$$\int \gamma_0(x, ct) dv_x = I_0(0, ct) = ct P^{(-1)}(-ct), \quad (91)$$

$$\int \gamma_0(x, ct) d(ct) = I_0(x, 0) = -\frac{1}{4\pi r}. \quad (92)$$

Während es sich in (88) also um eine reine Sinus-Schwingung konstanter Amplitude handelt, die nur in der Vergangenheit existiert, ist (91) zu

¹ Vgl. hierzu z.B. SOMMERFELD (1947), S. 49 und RIESZ (1949), S. 96.

² Vgl. hierzu z.B. WEIZEL (1950), S. 1073 und JUKAWA (1935). Daß diese Interpretation nicht zutreffend ist, wird sich weiter unten erweisen. Dasselbe gilt für die Darstellung bei WENZEL (1943), wonach Kernkräfte „endlicher Reichweite“ durch Mesonen nicht verschwindender Ruhmasse erklärt werden.

³ Vgl. hierzu z.B. JOOS (1932), S. 320. Auch diese Interpretation wird sich insofern als nicht richtig herausstellen, als (87) im Grenzfall $\alpha \rightarrow 0$ eine Kugelwelle darstellt, die aus dem Unendlichen kommend im Zeitpunkt $t = 0$ im Aufpunkt $r = 0$ zusammengezogen ist und sodann verschwindet. Es handelt sich also um eine mit Lichtgeschwindigkeit kontrahierende Kugelwelle.

⁴ WEIZEL (1950) schreibt beispielsweise auf S. 561 bei der Ableitung der KIRCHHOFFSchen Beugungstheorie: „Für“ (I) „setzen wir willkürlich $\frac{1}{r} \exp(2\pi i r/\lambda)$ fest.“

einer nur in der Vergangenheit linear ansteigenden Funktion entartet. (92) aber stellt das schon besprochene sog. „NEWTONsche Potential“ dar. In diesem Spezialfall läßt sich die \mathfrak{F}_0^{-1} -Transformierte von (87) leicht ausrechnen und führt sofort auf (s. Anhang IV):

$$\underline{\mathfrak{F}}^{-1} G_0 = \gamma_0(x, ct) = -\frac{1}{4\pi r} P(r + ct). \quad (93)$$

Da gemäß (53) r nicht negativ sein kann, so hat diese Punktfunktion nur für negative Ortszeiten von null verschiedene Werte, stellt also eine nur auf dem Vorkegel von $\underline{x}=0$ von null verschiedene Ortsfunktion im MINKOWSKI-Raum dar, wobei ihr Gewicht mit wachsendem r immer

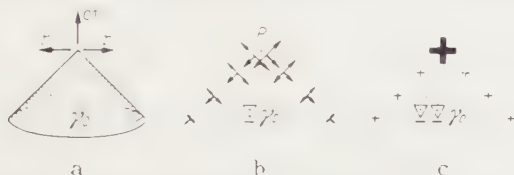


Fig. 1 a—c. Schematische Darstellung der GREENschen Grundlösung γ_0 der Schwingungsgleichung (57) und ihrer Ableitungen. a Die durch (97) gegebene Vorkegelschalenfunktion mit negativem, zu r reziproken Gewicht. Die Größe der Minuszeichen ist ein Maß für das Gewicht dieser Vorkegelschalenfunktion $VS(r, ct)$. Vgl. (52), (93) und Text. b Das Gradientenfeld längs einer Ebene im MINKOWSKI-Raum, in der die Zeitachse ct des benutzten Inertialsystemes liegt. Die Länge der Pfeile ist ein Maß für die Größe der Sprünge der Werte von γ_0 . c Die Viererdivergenz des durch b gegebenen Gradientenfeldes. Die Größe der Pluszeichen ist ein Maß für die Ergiebigkeit der Quellfunktion $\mathcal{L}^2 \gamma_0$. In der Spitze des Vorkegels sitzt das Hauptgewicht dieser sog. „Einheitsquelle“ [vgl. (59)]. Die längs der Vorkegelschale auftretenden Quelllinien sind vernachlässigbar schwach gegenüber dem Quellpunkt in der Spitze. Die durch Fig. 1c gegebene Struktur gehört gemäß (59) zum Komplex der vierdimensionalen Punktfunktionen [vgl. Gl. (35)].

kleiner wird. (93) ist also im Gegensatz zu (52) nur eine Vorkegelschalenfunktion. Die invarianten Integraleigenschaften (91), (92) erkennt man sofort aus (93). Denn dieses ist nichts anderes, als eine im physikalischen Raum mit Lichtgeschwindigkeit kontrahierende Kugelwelle. Sehr bemerkenswert ist, daß $\mathcal{L}^2 \gamma_0$ entsprechend (59) zum Komplex der Punktfunktionen gehört. Fig. 1 erläutert diesen Sachverhalt anschaulich.

Im allgemeinen Fall $\alpha \neq 0$ läßt sich die \mathfrak{F}_0^{-1} -Transformation von (87) oder die \mathfrak{N}_3^{-1} -Transformation von (80) nicht so leicht durchführen, weil beidesmal in Exponenten des Integranten ein Wurzelausdruck der jeweiligen Variablen auftritt. Man kann diese Schwierigkeit unter Benützung des Relativitätsprinzips wie folgt umgehen:

Zunächst entwickelt man (87) um $r=0$ in eine Potenzreihe:

$$\Gamma\left(r, \frac{v}{c}\right) \left\{ \begin{aligned} &= -\frac{1}{4\pi r} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-2\pi i r w_v \frac{v}{c}\right)^n}{n!} && \text{für } \left|\frac{v}{c}\right| > \alpha \\ &= -\frac{1}{4\pi r} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-2\pi r \sqrt{\alpha^2 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}\right)^n}{n!} && \text{für } \left|\frac{v}{c}\right| < \alpha. \end{aligned} \right. \quad (94)$$

Da ferner gemäß I (68) gilt

$$\mathfrak{F}_0^{-1} \left(-2\pi i \frac{v}{c} \right)^n = P_0^{(n)}(ct - 0), \quad (95)$$

so folgt aus (94) für $\alpha=0$ in Übereinstimmung mit (93)

$$\left. \begin{aligned} \gamma_0(x, ct) &= \mathfrak{F}_0^{-1} \Gamma_0 \left(r, \frac{v}{c} \right) = - \frac{1}{4\pi r} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{n!} P_0^{(n)}(ct - 0) \\ &= - \frac{1}{4\pi r} P(ct + r). \end{aligned} \right\} \quad (96)$$

Aus (92) und (81) folgt für (96) auch die folgende invariante Formulierung:

$$\gamma_0(x, ct) = \frac{1}{2\pi} P(x^2) P^{(-1)}(-ct) = - \frac{1}{4\pi r} P(r + ct). \quad (97)$$

Zur Berechnung der γ -Funktion längs der Geraden $r=0$ im MINKOWSKI-Raum benötigt man nur die beiden ersten Summanden der Reihenentwicklung (94), für die man mit Hilfe von (53) und (96) findet:

$$\gamma(0, ct) = \gamma_0(0, ct) + \left\{ \begin{aligned} &2\pi i r \frac{v}{c} (w_v - 1) && \text{für } \left| \frac{v}{c} \right| \geq \alpha, \end{aligned} \right. \quad (98)$$

$$+ \mathfrak{F}_0^{-1} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{4\pi r} \left\{ \begin{aligned} &2\pi r \left[\sqrt{\alpha^2 - \left(\frac{v}{c} \right)^2} - i \frac{v}{c} \right] && \text{für } \left| \frac{v}{c} \right| \leq \alpha. \end{aligned} \right. \quad (99)$$

Beide Ausdrücke konvergieren mit $r \rightarrow 0$ gleichmäßig gegen $K_1(v/c)$, $K_2(v/c)$:

$$K_1 \left(\frac{v}{c} \right) = \left\{ \begin{aligned} &-\frac{i v}{2c} && \left| \frac{v}{c} \right| \leq \alpha \\ &\frac{i v}{2c} \left(\sqrt{1 - \left(\alpha \frac{c}{v} \right)^2} - 1 \right) && \left| \frac{v}{c} \right| \geq \alpha, \end{aligned} \right. \quad (100)$$

$$K_2 \left(\frac{v}{c} \right) = \left\{ \begin{aligned} &\frac{1}{2} \sqrt{\alpha^2 - \left(\frac{v}{c} \right)^2} && \frac{v}{c} \leq \alpha \\ &0 && \left| \frac{v}{c} \right| \geq \alpha \end{aligned} \right. \quad (101)$$

mit

$$\gamma(0, ct) = \gamma_0(0, ct) + \mathfrak{F}_0^{-1} (K_1 + K_2). \quad (102)$$

Man beweist leicht (s. Anhang V), daß $K_1 + K_2$ sich als das folgende Faltungsprodukt darstellen lassen:

$$K_1 + K_2 = 2K_2 \left(\frac{v}{c} \right) \left(\frac{1}{2} P \left(\frac{v}{c} - 0 \right) + \frac{1}{2\pi i v} \right). \quad (103)$$

Die \mathfrak{F}_0^{-1} -Transformierte des ersten Faltungsfaktors liefert eine BESSEL-Funktion erster Ordnung, diejenige des zweiten Faltungsfaktors aber ist entsprechend (48) weiter nichts, als der inverse, durch (81) gegebene Einheitsstoß (vgl. hierzu Anhang VI). Nach dem Faltungstheorem (20) ergibt sich aus (103) durch Inverstransformation also das Produkt dieser

beiden Funktionen:

$$\mathfrak{Y}_0^{-1}(K_1 + K_2) = \frac{\pi \alpha^2}{2} \frac{I_1(2\pi \varrho)}{\pi \varrho} \cdot P^{(-1)}(-ct), \quad (104)$$

$$\varrho = \alpha ct. \quad (105)$$

Da nach (88) bis (90) der Integralwert der Struktur der GREENschen Grundleösung LORENTZ-invariant ist, so muß der durch (104) und (102) gegebene Funktionsverlauf von γ längs aller durch den Weltpunkt $\underline{x} = 0$ gehenden zeitartigen Geraden erfüllt sein. Um gleichzeitig das Relativitätssprinzip zu erfüllen, muß auch der zweite Summand in (102) genau so wie der erste entsprechend (97) als Funktion von \underline{x}^2 darstellbar sein. Da längs der in dem gewählten Inertialsystem betrachteten Zeitachse die Ortszeit gemäß (104) und (105) nur linear in der BESSEL-Funktion I_1 auftritt, so ergibt sich somit aus (97), (102), (104) und (105) eindeutig die gesuchte Lösung in der folgenden Form¹:

$$\gamma(\underline{x}) = \left[\frac{1}{2} P(\underline{x}^2) + \frac{\pi}{2(\Delta x)^2} \frac{I_1\left(\frac{2\pi}{\Delta x} \sqrt{-\underline{x}^2}\right)}{\pi \sqrt{-\underline{x}^2/\Delta x}} \right] P^{(-1)}(-ct). \quad (106)$$

Da gemäß (104) die GREENsche Grundleösung auf der Zeitachse jedes beliebigen Inertialsystems bei positiven Ortszeiten verschwindet und aus der oben gegebenen Betrachtung des Integralwertes (88) geschlossen werden konnte, daß γ außerhalb des Vorkegels verschwindet [was sich übrigens auch aus (102) und (104) schließen läßt], so zeigt diese GREENsche Grundleösung also die Gestalt einer Vorkegelschale, die in ihrem Inneren entsprechend I_1 eine kontinuierliche Strukturverteilung, auf der Oberfläche aber gemäß (97) einen diskontinuierlichen Anteil, nämlich eine Vorkegelschalenfunktion aufweist. Welches Inertialsystem man auch wählen mag, der in (106) nicht invariant formulierte rechtsstehende Faktor schneidet stets den Zukunftskegel weg. Es ist darum (106) LORENTZ-invariant trotz dieses letzten nicht relativistischen Faktors und damit die gesuchte Lösung gefunden. Setzt man (106) ein in (61), so ergibt sich nach Ausrechnen eine im wesentlichen schon bei HADAMARD (1932) angegebene Form.

Fig. 2 zeigt schematisch in einem zweidimensionalen Niveaudiagramm die Struktur von γ in Abhängigkeit von r und ct . Dabei ist zur Einzeichnung der Niveaulinien $I_1 = 0$ vereinfachend die streng nur für $-\underline{x}^2/(\Delta x)^2 > 1$ gültige „Fernfeldbeziehung“ benutzt [vgl. SOMMERFELD (1947) S. 102]:

$$I_1(2\pi \varrho) = \frac{1}{\pi \sqrt{\varrho}} \cos 2\pi \left(\varrho - \frac{3}{8} \right) \quad \varrho \gg 1. \quad (107)$$

¹ Die von RIESZ (1949) gefundene Lösung enthält den ersten Summanden γ_0 nicht und weist im zweiten Summanden statt J_1 nun J_{-1} und einige andere Abweichungen auf.

Im Nahfeld dagegen gilt [vgl. WHITTAKER (1927), S. 355]

$$\frac{I_1(2\pi\rho)}{\pi\rho} = 1 - \frac{(\pi\rho)^2}{1!2!} + \frac{(\pi\rho)^4}{2!3!} - \dots \quad \rho \ll 1. \quad (108)$$

In diesem Nahfeld dominiert völlig der erste Summand in (106), die durch (97) gegebene diskontinuierliche Vorkegelschalenfunktion. Da sie aber mit $1/\rho$, der zweite Summand in (106) dagegen als räumlicher Integralwert nur mit $1/\sqrt{\rho}$ abnimmt, so tritt sie im Fernfeld (107)

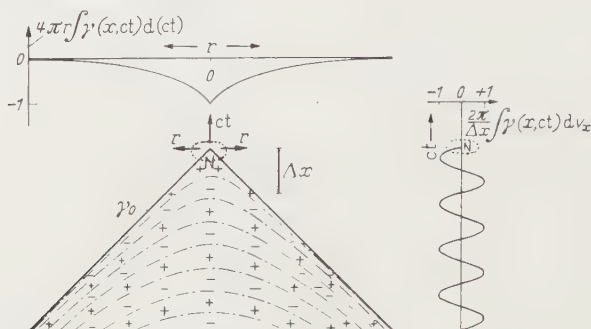


Fig. 2. Raumzeitliche Struktur der GREENSchen Grundlösung γ längs einer die Zeitachse ct des benutzten Inertialsystems enthaltenden Ebene im MINKOWSKI-Raum. Die „diskontinuierliche Komponente“ [erster Summand in (106)] existiert nur längs der Vorkegelschalenfunktion [vgl. Fig. 1a und Gl. (97)]. Die „kontinuierliche Komponente“ [zweiter Summand in Gl. (106)] ist durch die Niveaulinien ihrer Nullwerte gekennzeichnet, wobei die + - und - Zeichen das Vorzeichen dieser Komponente zwischen den einzelnen Null-Niveaulinien angeben. Δx , die Invariante dieser Funktion, ist durch die Länge einer Strecke gekennzeichnet. Innerhalb des Nahfeldes N dominiert die diskontinuierliche Komponente, im Fernfeld dagegen weit außerhalb des in Fig. 2 dargestellten Gebietes dominiert die kontinuierliche Komponente. Speziell für Photonen erstreckt sich das Nahfeld bis in die fernste Vergangenheit. Im rechtsstehenden Diagramm ist die Projektion aller γ -Werte über den ganzen physikalischen Raum als Funktion der Ortszeit dargestellt. Sie zeigt nach Gl. (88) den Charakter einer reinen Sinus-Schwingung, die in der Zukunft aber unzeitig abbricht. Im Nahfeld N nimmt sie linear zu [Gl. (91)]. Im oberen Teil der Fig. 2 ist die zeitliche Projektion der γ -Funktion bei konstantem physikalischen Orte dargestellt. Der durch die diskontinuierliche Komponente hervorgerufene, mit $1/r$ abklingende Integralwert [NEWTONSches Potential, Gl. (91)] wird durch den stets positiven Integralwert der kontinuierlichen Komponente [Gl. (111)] zu dem durch (89) gegebenen exponentiellen Abklingen mit r aufsummiert, so daß insgesamt eine durch Δx gegebene „Abklingstrecke“ vorgetäuscht wird [JUKAWASches Potential, Gl. (89)]. Raumzeitlich reicht die Wirkung der GREENSchen Grundlösung weit weniger stark gedämpft bis in die fernste Vergangenheit.

völlig gegenüber der kontinuierlichen Komponente zurück. Da ferner γ nach (106) nur abhängig ist von \underline{x}^2 , so ändert es seinen Wert nicht, wenn man r durch $-r$ ersetzt. Wird die Weltlinie $\underline{x} = 0 + i c t s_0$ als Weltlinie des Aufpunktes P und die Weltlinie $r s_r + i c t s_0$ als Weltlinie des Integrationspunktes Q bezeichnet, so folgt aus (106) sofort die aus der Theorie der partiellen Differentialgleichungen bekannte „Reziprozitätsbeziehung“

$$\gamma(P, Q) = \gamma(Q, P). \quad (109)$$

In keinem Falle aber ist γ „reziprok“ in Beziehung auf \underline{x} selbst. Dies verbietet der Faktor $P^{(-1)}(-ct)$ in (106), der γ ja für die Zukunft von $\underline{x} = 0$ abschneidet.

Aus Fig. 2 erkennt man ferner, daß auf der Zeitachse stets im Abstände Δx immer neue I_1 -Wellen mit Rotationshyperboloider Struktur auftreten. Diese rufen dann jeweils bei einer Ortszeit über den dreidimensionalen Raum integriert die durch (88) gegebene ungedämpfte Oszillation hervor (rechts in Fig. 2 dargestellt). Umgekehrt gilt bei Integrationen über die Zeit bei konstanten $r=0$

$$\frac{\pi}{2(\Delta x)^2} \int_{-\infty}^0 \frac{I_1(2\pi ct/\Delta x)}{\pi ct/\Delta x} d(ct) = \frac{1}{\Delta x}, \quad (110)$$

während der Integralwert für $r \neq 0$ liefert:

$$\frac{\pi}{2(\Delta x)^2} \int_{-\infty}^{-r} \frac{I_1(2\pi \sqrt{(ct)^2 - r^2}/\Delta x)}{\pi \sqrt{-x^2}/\Delta x} d(ct) = \frac{1}{4\pi r} (1 - e^{-2\pi r/\Delta x}). \quad (111)$$

Addiert zu dem durch den ersten Faktor in (97) gegebenen Integralwert (92), kommt somit das in (89) errechnete exponentielle Abklingen der Gesamtfunktion zustande. Es ist also keine Rede davon, daß die GREENSche Grundlösung selbst entsprechend dieser Abklingstrecke Δx abnimmt. Ihr diskontinuierlicher Anteil [erster Summand in (106)] entspricht völlig dem in (97) gegebenen, der ja den in (92) gegebenen Integralwert liefert. Lediglich der zeitliche Integralwert von γ zeigt entsprechend (89) ein exponentielles Abklingen.

Mit $\alpha \rightarrow 0$, wenn also die Wellengleichung (56) in die Schwingungsgleichung entartet, rückt in Fig. 2 schon die erste Null-Niveaulinie des I_1 -Summanden nach negativ unendlichen Ortszeiten, wobei dieser zweite Summand entsprechend (106), (107) überall stärker als mit α gegen 0 geht. Es gilt allgemein

$$\lim_{\Delta x \rightarrow \infty} \gamma = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \gamma = \gamma_0. \quad (112)$$

Und dieser Übergang erfolgt gleichmäßig für alle Eigenschaften der GREENSchen Grundlösung, insbesondere auch für ihre Integralwerte, wie dies schon in (88) bis (93) bewiesen wurde. Das Ergebnis ist deshalb besonders bemerkenswert, weil es darauf hinweist, daß zumindest in bezug auf die GREENSche Grundlösung ein kontinuierlicher Übergang besteht zwischen Korpuskeln mit Ruhmasse (es wird sich später herausstellen, daß sie der Wellengleichung (56) genügen) und Photonen [sie gehorchen der Schwingungsgleichung (57)].

Zusammenfassung.

1. Die sog. allgemeine Wellengleichung wird formuliert [Gl. (56)]. Sie ist eine vierdimensionale homogene Differentialgleichung ersten Grades und zweiter Ordnung einer LORENTZ-invarianten Größe ε und enthält eine Invariante Δx , die Eigenwert der Wellengleichung genannt

wird. Geht sein reziproker Wert α gegen null, so entartet diese Wellengleichung in die bekannte vierdimensionale störungsfreie Schwingungsgleichung (57).

2. Es werden in Form von Faltungsweltgleichungen (63) bis (65) die notwendigen und hinreichenden Bedingungsgleichungen gegeben, durch die die GREENSche Grundleösung dieser Wellen- bzw. Schwingungsgleichung eindeutig definiert ist derart, daß sich nach den LORENTZ-invariant formulierten GREENSchen Sätzen (60) dadurch das Randwertproblem allein aus Vergangenheitswerten des Wellenfeldes lösen läßt [Gln. (61) und (62)].

3. Die GREENSche Grundleösung γ wird mittels der früher entwickelten Funktionenalgebra aus diesen Definitionsgleichungen (63) bis (65) LORENTZ-invariant berechnet [Gln. (83) und (106)].

4. Sie enthält neben einer sog. Vorgegelschalenfunktion (97) auch eine nur innerhalb des Vorgegels existierende vierdimensional kontinuierliche Funktion (104). Während erstere mit zunehmender Entfernung vom Aufpunkt umgekehrt proportional zu dieser Entfernung gegen null geht, zeigt letztere einen Wellencharakter, der durch eine BESSELSche Funktion erster Ordnung gegeben ist [Gln. (107) und (108)].

5. Im Nahfeld zeigt diese GREENSche Grundleösung praktisch nur den diskontinuierlichen, im Fernfeld praktisch nur den kontinuierlichen Summanden. Mit wachsendem Strukturparameter Δx geht sie gleichmäßig über in die GREENSche Grundleösung γ_0 der störungsfreien Schwingungsgleichung [Gl. (97)]. In bezug auf ihre Raumkoordinaten und nur in bezug auf diese, gehorcht sie stets der sog. Reziprozitätsbeziehung [Gl. (109)].

6. Auf die Ähnlichkeit des zeitlichen Integralwertes der GREENSchen Grundleösung γ mit dem sog. YUKAWAschen Kernmesonenpotential, das für γ_0 in das sog. NEWTONSche Potential entartet, wird hingewiesen. Doch ist keine Rede davon, daß die GREENSche Grundleösung selbst einen durch eine Abklingstrecke gekennzeichneten endlichen Wirkungsbereich hat.

7. Auf die Bedeutung der gewonnenen Ergebnisse für die Ergründung der Eigenschaften der Wellenfelder von Korpuskeln und Photonen wird hingewiesen. Da ihre GREENSchen Grundleösungen kontinuierlich ineinander übergehen [Gl. (112)], so erübrigt sich im allgemeinen eine gesonderte Betrachtung der Schwingungsgleichung (57) der Photonen. Herrn Priv.-Doz. Dr. W. LÜDDECKE danken wir für verschiedene wertvolle Hinweise.

Anhang I.

Beweis von Gl. (77).

Umformung von (75) ergibt unter Benutzung von (53)

$$G_1 = - \frac{1}{4\pi^2 \left(u^2 w_u^2 - \left(\frac{v}{c} \right)^2 \right)} = \frac{1}{4\pi i u w_u} \frac{1}{2\pi i} \left[\frac{1}{\frac{v}{c} + u w_u} - \frac{1}{\frac{v}{c} - u w_u} \right]. \quad (113)$$

Dabei ist nach (53) w_u unabhängig von v . Beachtet man, daß nach dem in II (34) bis (49) gegebenen Residuensatz für Funktionenkomplexe gilt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-2\pi i v t} d \frac{v}{c}}{2\pi i \left(u w_u + \frac{v}{c} \right)} = \begin{cases} -\frac{1}{2} e^{2\pi i c t u w_u} & \text{für } t > 0 \\ \frac{1}{2} e^{2\pi i c t u w_u} & \text{für } t < 0, \end{cases} \quad (114)$$

so folgt aus (113) sofort die folgende, in t gerade Funktion:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} G_1 e^{-2\pi i c t \frac{v}{c}} d \left(\frac{v}{c} \right) = \begin{cases} -(\sin 2\pi u w_u c t) + \pi u w_u & \text{für } t > 0 \\ (\sin 2\pi u w_u c t) / 4\pi u w_u & \text{für } t < 0. \end{cases} \quad (115)$$

Beachtet man (12), so ist damit die Richtigkeit von (77) bewiesen.

Anhang II.

Beweis von Gl. (78).

Da G_1 nach (75) im dreidimensionalen b -Raum kugelsymmetrisch ist für jedes v , so gilt bekanntlich [vgl. (53)]:

$$\mathfrak{F}_3^{-1} G_1 \left(u, \frac{v}{c} \right) = \frac{2}{r} \int_0^{\infty} u G_1 \left(u, \frac{v}{c} \right) \sin 2\pi u r du. \quad (116)$$

Substituiert man in (75) die Gln. (10) und (53), so folgt

$$G_1 = -\frac{1}{4\pi^2 \cdot 2u} \left| \frac{1}{u - w_v \frac{v}{c}} + \frac{1}{u + w_v \frac{v}{c}} \right|, \quad (117)$$

wobei w_v entsprechend (53) unabhängig ist von u . Weiterhin beachte man, daß der Integrand in (116) gerade ist in bezug auf $u=0$. (116) ändert sich also nicht, wenn man $2/r$ ersetzt durch $1/r$ und die Integrationsgrenzen von $-\infty$ bis $+\infty$ wählt. Es folgt dann aus (116) und (117)

$$\Gamma_1 \left(x, \frac{v}{c} \right) = -\frac{1}{8\pi^2 r} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{1}{u - w_v \frac{v}{c}} + \frac{1}{u + w_v \frac{v}{c}} \right| \frac{1}{2i} [e^{2\pi i u r} - e^{-2\pi i u r}] du. \quad (118)$$

Beachtet man, daß r entsprechend (53) immer positiv ist, und daß die beiden Pole des Integranden bei $u = \pm w_v v/c$ liegen, so liefert der Residuensatz II (34) bis (49) für Funktionenkomplexe hieraus für $|v/c| > \alpha$ (beide Pole liegen auf der reellen v/c -Achse) vier Residuen mit jeweils dem Gewicht πi [vgl. (114)], dagegen für $|v/c| < \alpha$ (beide Pole liegen nun auf der imaginären v/c -Achse!) zwei Residuen, jeweils mit dem vollen Gewicht $2\pi i$:

$$\Gamma_1 \left(x, \frac{v}{c} \right) = \begin{cases} -\frac{1}{8\pi^2 r} \frac{\pi}{2} [e^{2\pi i w_v r \frac{v}{c}} + e^{-2\pi i w_v r \frac{v}{c}}] \cdot [1 + 1] & \text{für } \left| \frac{v}{c} \right| > \alpha \\ -\frac{1}{8\pi^2 r} \pi [e^{2\pi i w_v r \frac{v}{c}} + e^{-2\pi i w_v r \frac{v}{c}}] & \text{für } \left| \frac{v}{c} \right| < \alpha. \end{cases} \quad (119)$$

Beide Ergebnisse liefern dasselbe Resultat! In reeller Schreibweise dagegen folgen hieraus die in (78) gegebenen Formulierungen, was zu beweisen war.

Anhang III.

Beweis von Gl. (86).

Man ersetzt zunächst in (82) w_u mittels (53) durch w_v , erhält also den ersten und dritten Summanden von (84). Da auch G_2 kugelsymmetrisch ist in b , so kann man Gl. (116) auch auf G_2 anwenden und erhält so

$$\mathfrak{F}_3^{-1} G_2 \left(u, \frac{v}{c} \right) = \frac{2}{r} \int_0^\infty \frac{u}{8\pi i u} \left[P \left(u + \frac{v}{c} w_v \right) - P \left(u - \frac{v}{c} w_v \right) \right] \sin 2\pi u r du.$$

Beachtet man hier (40) links, so kommt bei der Integration für $v/c > |\alpha|$ nur die rechts in der Klammer stehende Punktfunktion, für $v/c < -|\alpha|$ nur die links in dieser Klammer stehende Punktfunktion ins Spiel, während für $|v/c| < |\alpha|$ beide Punktfunktionen nicht zur Wirkung kommen können, da sie außerhalb der reellen u -Achse liegen:

$$F_2 \left(x, \frac{v}{c} \right) = \begin{cases} -\frac{1}{4\pi i r} \sin 2\pi r w_v \frac{v}{c} & \text{für } \frac{v}{c} > |\alpha| \\ 0 & \text{für } \left| \frac{v}{c} \right| < |\alpha| \\ \frac{1}{4\pi i r} \sin -2\pi r w_v \frac{v}{c} & \text{für } \frac{v}{c} < -|\alpha|. \end{cases} \quad (120)$$

Wieder liefert das erste und das dritte Ergebnis dasselbe Resultat. Insgesamt ist damit (86) durch (120) bewiesen.

Anhang IV.

Beweis von Gl. (93).

Für den hier zu behandelnden Spezialfall $\alpha = 0$ existiert nur die obere der beiden in (87) angegebenen Lösungsformen, diese aber über den ganzen Frequenzbereich. Also liefert die \mathfrak{F}_0^{-1} -Transformation von (87) entsprechend (12) und (44), da nun entsprechend (53) $w_v = 1$:

$$\mathfrak{F}_0^{-1} \mathfrak{F}_3^{-1} G_0 = -\frac{1}{4\pi r} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\pi i(r+ct)\frac{v}{c}} d\left(\frac{v}{c}\right) = -\frac{1}{4\pi r} P(r+ct). \quad (121)$$

Setzt man hier ganz links noch (19) und (63) mit (66) für den Spezialfall $\alpha = 0$ ein, so ist damit Gl. (93) bewiesen.

Anhang V.

Beweis von Gl. (103).

Das in (103) angeschriebene Faltungsprodukt lautet ausgeschrieben [nimm hierzu (23) und (40) zu Hilfe und beachte (101)]:

$$K_2 \left(\frac{v}{c} \right) + \frac{1}{2\pi i} \int_{-\alpha}^{+\alpha} \sqrt{\alpha^2 - y^2} \frac{v}{c} - y dy. \quad (122)$$

Um die Richtigkeit von (103) zu beweisen, ist also lediglich zu zeigen, daß der zweite Summand in (122) nichts anderes ist als das durch (100) definierte $K_1(v/c)$. Man substituiert in (122) rechts dazu zweckmäßig

$$y = \alpha \sin \varphi \quad (123)$$

und hat damit die Richtigkeit der folgenden Relation unter Beweis zu stellen:

$$K_1\left(\frac{v}{c}\right) = \frac{\alpha}{2\pi i} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \frac{\cos^2 \varphi d\varphi}{q - \sin \varphi} \quad \text{mit} \quad q = \frac{v}{\alpha c}. \quad (124)$$

Der Integrant dieses Integrals ist im Bereich $-\pi \leq \varphi \leq 0$ spiegelsymmetrisch in bezug auf $\varphi = -\pi/2$ und im Bereich $0 \leq \varphi \leq \pi$ spiegelsymmetrisch in bezug auf $\varphi = \pi/2$. Es ändert sich also nichts am Wert des bestimmten Integrals (124), wenn man seinen Integranten mit $\frac{1}{2}$ multipliziert und die Integration von $-\pi$ bis π vornimmt. Substituiert man noch

$$z = e^{i\varphi}, \quad (125)$$

so hat man die komplexe Zahl z dann über den Einheitskreis um $z=0$ zu variieren und erhält aus (124) nun

$$K_1\left(\frac{v}{c}\right) = \frac{\alpha}{8\pi i} \oint \frac{(z + 1/z)^2}{iz(2q + i(z - 1/z))} dz.$$

Partialbruchzerlegung führt auf

$$K_1\left(\frac{v}{c}\right) = -\frac{\alpha}{8\pi i} \oint \frac{(z + 1/z)^2}{z_2 - z_1} \left[\frac{1}{z - z_1} - \frac{1}{z - z_2} \right] dz, \quad (126)$$

wobei

$$z_1 = iq + \sqrt{1 - q^2}; \quad z_2 = iq - \sqrt{1 - q^2}; \quad z_1 z_2 = -1. \quad (127)$$

Der Integrant hat also zwei Pole ersten Grades bei z_1, z_2 . Für $q > 1$ liegt nur z_2 , für $q < -1$ nur z_1 innerhalb des Einheitskreises $|z|=1$, für $|q| < 1$ dagegen liegen beide Pole z_1, z_2 auf dem Einheitskreis, liefern also bei Beschränkung auf Aussagen über Funktionenkomplexe entsprechend (114) beide nur Residuen πi . Der Integrant von (126) enthält in dem in z quadratischen Faktor aber auch noch einen Pol 2. Grades bei $z=0$. Nach dem CAUCHYSchen Integralsatz gilt bekanntlich

$$\frac{f^{(n)}(z_a)}{n!} = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{f(z)}{(z - z_a)^{n+1}} dz. \quad (128)$$

Rechnet man für $f^{(n)}(z)$ aus (126) die entsprechenden hier allein interessierenden Werte aus, so erhält man

$$f^{(0)}(z_1) = \frac{\alpha}{4} (z_2 - z_1); \quad f^{(0)}(z_2) = -\frac{\alpha}{4} (z_2 - z_1), \quad (129)$$

$$f^{(1)}(0) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{\alpha}{4} \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{1 + 2iqz - z^2} \right) = -\frac{iq}{2c}. \quad (130)$$

Während dieses letzte Residuum stets auftritt, existiert zusätzlich dazu das links (rechts) in (129) stehende nach dem oben Gesagten nur für $q < -1$ ($q > 1$) und beide Residuen mit jeweils halbem Wert für $|q| < 1$. Der Residuenkalkül liefert somit also:

$$K_1\left(\frac{v}{c}\right) = \left\{ \begin{array}{ll} +\frac{\alpha}{4} (z_2 - z_1) - \frac{iq}{2c} & \text{für } q < -1 \\ -\frac{iq}{2c} & \text{für } |q| < 1 \\ -\frac{\alpha}{4} (z_2 - z_1) - \frac{iq}{2c} & \text{für } q > 1. \end{array} \right\} \quad (131)$$

Setzt man hier (124) und (127) ein und beachtet, daß

$$z_2 - z_1 = -2i \left| \frac{\nu}{\alpha c} \right| \sqrt{1 - \left(\frac{\alpha c}{\nu} \right)^2} \quad (132)$$

eine in ν gerade Funktion ist, so kann man die erste und dritte Zeile in (131) zusammenfassen zu

$$K_1 \left(\frac{\nu}{c} \right) = \frac{i\nu}{2c} \sqrt{1 - \left(\frac{\alpha c}{\nu} \right)^2} - \frac{i\nu}{2c} \quad \text{für} \quad \left| \frac{c}{\nu} \right| > |\alpha|, \quad (133)$$

womit (131) völlig übereinstimmt mit (100). Damit ist zugleich auch der gewünschte Beweis für die Richtigkeit von (103) erbracht.

Anhang VI.

Beweis von Gl. (104).

Zunächst folgt aus (48)

$$\mathfrak{F}_0^{-1} \left(\frac{1}{2} P \left(\frac{\nu}{c} - 0 \right) + \frac{1}{2\pi i \frac{\nu}{c}} \right) = P^{(-1)}(-ct). \quad (134)$$

Die \mathfrak{F}_0^{-1} -Transformierte von $2K_2(\nu/c)$ läßt sich durch Substitution von (123) umformen zu

$$\mathfrak{F}_0^{-1} 2K_2 = \alpha^2 \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \varphi e^{-2\pi i c t \alpha \sin \varphi} d\varphi. \quad (135)$$

Der Integrant dieses bestimmten Integrals zeigt dieselben Symmetrieeigenschaften wie der Integrant in (124). Also folgt aus (135) in gleicher Weise wie dort:

$$\mathfrak{F}_0^{-1} 2K_2 = \frac{\alpha^2}{4} \int_{-\pi}^{\pi} \left(1 + \frac{1}{2} e^{2i\varphi} + \frac{1}{2} e^{-2i\varphi} \right) e^{-2\pi i \varrho \sin \varphi} d\varphi, \quad (136)$$

wobei ϱ durch (105) gegeben ist. Erinnt man sich nun daran [vgl. SOMMERFELD (1947), S. 90], daß die BESSELSche Funktion n -ter Ordnung gegeben ist durch

$$I_n(2\pi\varrho) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{ni\varphi} e^{-2\pi i \varrho \sin \varphi} d\varphi, \quad (137)$$

die für ganzzahlige n die Eigenschaft hat

$$I_{-n} = (-1)^n I_n \quad \text{sowie} \quad I_0(2\pi\varrho) + I_2(2\pi\varrho) = \frac{I_1(2\pi\varrho)}{\pi\varrho}, \quad (138)$$

so folgt aus (136)

$$\mathfrak{F}_0^{-1} 2K_2 = \frac{\pi\alpha^2}{2} \frac{I_1(2\pi\varrho)}{\pi\varrho}. \quad (139)$$

Die \mathfrak{F}_0^{-1} -Transformierte des Faltungsproduktes (103) ergibt sich nun nach dem Faltungstheorem (20) als Produkt seiner durch (134) und (139) gegebenen Einzeltransformierten, womit sofort (104) bewiesen ist.

Literatur.

BROGLIE, L. DE: C. R. Acad. Sci., Paris **236**, 1453 (1953a); **237**, 441 (1953b). — COURANT, R., u. D. HILBERT: Methoden der mathematischen Physik, Bd. II. Berlin: Springer 1937. — DIRAC, P. M.: Proc. Cambridge Phil. Soc. **30**, 150 (1934). — EWALD,

P. P.: Proc. Phys. Soc. Lond. **52**, 167 (1940). — HADAMARD, J.: Le Problème de CAUCHY et les équations aux dérivées partielles linéaires hyperboliques. Paris 1932. — ROSEMAN, R., u. S. N. BAGCHI: Z. Physik **135**, 50 (1953); **137**, 1 (1954). — JOOS, G.: Lehrbuch theoretische Physik. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1932. — JORDAN, P., u. W. PAULI: Z. Physik **47**, 151 (1928). — MENGER, K.: In ALBERT EINSTEIN Philosophier Scientist. Evanstone, Ill.: The Library of Living Philosophers 1949. — MINKOWSKI, H.: Math. Ann. **68**, 472 (1910). — PAULI, W.: Phys. Rev. **58**, 716 (1940). — RIESZ, M.: Intégrale de RIEMANN-LIOUVILLE et solution invariante du problème de CAUCHY pour equations des ondes. Compt. Rend. du Congrès internat. Math. Oslo 1937. — L'intégrale de RIEMANN-LIOUVILLE et le Problème de CAUCHY. Acta math., Stockh. **81**, 1 (1949). — SNEDDON, I. N.: FOURIER Transforms. New York: Mac Graw Hill Book Comp. 1951. — SOMMERFELD, A.: Diss. Königsberg „Die willkürlichen Funktionen in der mathematischen Physik“ 1891. — Partielle Differentialgleichung der Physik. Leipzig: Geest & Portig 1947. — WEIZEL, W.: Lehrbuch der theoretischen Physik. I u. II. Göttingen: Springer 1949. — WENZEL, G.: Einführung in die Quantentheorie der Wellenfelder. Wien: Franz Deuticke 1943. — WHITTAKER, E. T., and G. N. WATSON: A Course of Modern Analysis. I u. II. Cambridge 1927. — JUKAWA, O.: Proc. Phys. Math. Soc. Jap. **17**, 48 (1935).

Nachträge bei der Korrektur.

Zu S. 2 oben, am Schluß von Ziffer 5:

Die an sich bekannte Methode, mittels FOURIER-Integralen Anfangswertprobleme zu lösen, ist bei Verwendung des klassischen Funktionsbegriffes jedoch nach COURANT-HILBERT (1937), S. 160, zweckmäßig nur zur heuristischen Gewinnung eines Lösungsausdruckes zu verwenden, da man dabei Diskussionen über die Legitimität von Vertauschungsprozessen nicht vermeiden kann.

Zu S. 13, oberste Fußnote, bei *:

Statt derartiger willkürlicher Zusatzbedingung ist in (65) lediglich verlangt, daß γ in der Zukunft verschwindet. (Ein γ , das in der Vergangenheit verschwindet, läßt sich gleichfalls eindeutig berechnen und stellt die raumzeitliche Ausbreitung einer Punktstörung dar.) Da das berechnete γ die Form einer Grundleösung hat und zugleich den weiteren Eigenschaften (64) einer GREENschen Funktion genügt, wird es „GREENsche Grundleösung“ genannt.

Berlin-Dahlem, Fritz Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft.

Thermodynamische Erweiterung der Nachwirkungstheorie.

Von

J. MEIXNER.

Herrn Professor Dr. MAX VON LAUE zu seinem 75. Geburtstag gewidmet.

(Eingegangen am 4. Juni 1954.)

Die Gesetze für die elastische Nachwirkung einschließlich der Entropie- bzw. Temperaturnachwirkung werden für den Gültigkeitsbereich des BOLTZMANNschen Superpositionsprinzips formuliert. An Stelle einer Nachwirkungsfunktion, wie man sie bei Betrachtung nur eines Paares konjugierter Variabler braucht, tritt hier eine Nachwirkungsmatrix mit 49 Komponenten. Mit Hilfe einer Verallgemeinerung der ONSAGERSchen Reziprozitätsbeziehungen läßt sich ihre Symmetrie beweisen. Ferner läßt sich zeigen, daß die LAPLACE-Transformierte elastische Matrix, als analytische Funktion von $p = i\omega$ ($\omega =$ Kreisfrequenz) betrachtet, eine „positive“ quadratische Form besitzt. Damit ergibt sich eine enge Analogie zwischen Nachwirkungserscheinungen und elektrischen Netzwerken, die für die modellmäßige Darstellung der Nachwirkung von Bedeutung ist. Im besonderen ergibt sich, daß im isotropen Körper die beiden, geeignet definierten, Viskositäten stets positive Funktionen sind. Schließlich werden die thermodynamische Theorie der Relaxationserscheinungen und die sog. dynamischen Zustandsgleichungen in die thermodynamische Nachwirkungstheorie eingeordnet.

1. Problemstellung.

Die klassische Theorie der Elastizität handelt von den sog. HOOKEschen Körpern, bei denen der Dehnungstensor zeitunabhängige lineare Funktion des Spannungstensors ist; d.h. die Komponenten des Dehnungstensors sind durch die im selben Augenblick herrschenden Werte der Komponenten des Spannungstensors bestimmt. Bei vielen Materialien hängen die Dehnungen in einem bestimmten Augenblick nicht nur von den Spannungen im selben Augenblick, sondern auch von der Spannungsvorgeschichte ab. Man bezeichnet diese Erscheinung als elastische Nachwirkung. Auch eine elektrische Nachwirkung ist bekannt, bei der die elektrische Verschiebungsdichte nicht nur vom augenblicklichen Wert der elektrischen Feldstärke, sondern auch von deren Vorgeschichte abhängt, und ebenso kennt man eine magnetische Nachwirkung.

Wir beschäftigen uns im folgenden ausschließlich mit der elastischen Nachwirkung, bemerken jedoch, daß sich die meisten der folgenden Überlegungen und Ergebnisse auf andere Nachwirkungserscheinungen übertragen lassen.

Die bekannten Darstellungen der Nachwirkungstheorie beschränken sich meist auf die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen zwei konjugierten Variablen, beispielsweise zwischen Schubspannung und

Schubverformung. Eine ausführliche Darstellung und Analyse der hier bestehenden Verhältnisse hat B. GROSS [1] gegeben (dort auch weitere Literatur). HIEDEMANN und SPENCE [2] nehmen zunächst einen allgemeineren Standpunkt ein, indem sie eine Nachwirkung nicht zwischen zwei konjugierten skalaren Variablen, sondern zwischen zwei konjugierten Tensoren, dem Spannungstensor und dem Dehnungstensor ansetzen; das bedeutet sechs Paare von konjugierten Variablen. Sie beschränken sich jedoch dann auf den für die Experimente wichtigsten Fall eines Paares konjugierter Variabler, etwa Druck und Volumen oder Schubspannung und Schubverformung.

Eine eigentlich thermodynamische Nachwirkungstheorie scheint zum erstenmal von TAKIZAWA [3] gegeben worden zu sein. Während sonst alle Zustandsänderungen adiabatisch oder isotherm vorausgesetzt werden, läßt TAKIZAWA auch Wärmeleitung zu und nimmt eine Temperaturnachwirkung an.

Das Ziel der folgenden Überlegungen ist, eine thermodynamische Nachwirkungstheorie für beliebige anisotrope und isotrope Körper unter Einschluß der viskoelastischen Körper zu formulieren, einige wichtige Gesetze — die Symmetrie der Nachwirkungsmatrix und den positiven Charakter der quadratischen Form zu ihrer LAPLACE-Transformierten — zu beweisen und den Zusammenhang der thermodynamischen Theorie der Relaxationserscheinungen mit der thermodynamischen Nachwirkungstheorie auseinanderzusetzen.

2. Die verallgemeinerte Spannungs-Dehnungs-Beziehung.

Wir betrachten zunächst einen spannungsfreien elastischen (oder viskoelastischen) Körper im ungehemmten thermodynamischen Gleichgewicht bei einer Temperatur T^+ . Diesen Zustand nennen wir den Bezugszustand. Seine Entropie pro Volumeneinheit sei s^+ . Die Dehnungen seien für diesen Zustand gleich Null gesetzt.

Daneben betrachten wir beliebige Zustände in der Nachbarschaft des Bezugszustandes. Die Komponenten des Spannungstensors σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , σ_{yz} , σ_{zx} , σ_{xy} nennen wir der Reihe nach σ_1 , σ_2 , σ_3 , $\sigma_4/\sqrt{2}$, $\sigma_5/\sqrt{2}$, $\sigma_6/\sqrt{2}$; entsprechend bezeichnen wir die Komponenten des Dehnungstensors mit ε^1 , ε^2 , ε^3 , $\varepsilon^4/\sqrt{2}$, $\varepsilon^5/\sqrt{2}$, $\varepsilon^6/\sqrt{2}$. Für die Temperatur T schreiben wir $T^+ + \sigma_0$, für die Entropie s entsprechend $s^+ + \varepsilon^0$.

Zwischen den σ_i und den ε^i ($i = 0, 1, \dots, 6$) bestehen dann im thermodynamischen Gleichgewicht, da wir uns auf kleine Abweichungen vom Bezugszustand beschränkt haben, lineare Beziehungen; sie sind wegen der besonderen Wahl des Bezugszustandes auch homogen:

$$\sigma_i = \tilde{c}_{ik} \varepsilon^k \quad (i = 0, 1, 2, \dots, 6). \quad (1)$$

Über einen Index, der in einem Produkt zweimal vorkommt, ist hier und im folgenden, wenn nicht anders bemerkt, von 0 bis 6 zu summieren. Wir nennen \tilde{c}_{ik} die thermoelastische Matrix für ungehemmtes thermodynamisches Gleichgewicht.

Sind die ε^k nicht zeitlich konstant, aber stets hinreichend nahe am Bezugszustand, so kann man das BOLTZMANNsche Superpositionsprinzip als gültig voraussetzen. Es besagt: Ist $\sigma_{i1}(t)$ bzw. $\sigma_{i2}(t)$ der „Spannungsverlauf“ zu den „Dehnungen“ $\varepsilon_1^i(t)$ bzw. $\varepsilon_2^i(t)$, so ist $\alpha\sigma_{i1}(t) + \beta\sigma_{i2}(t)$ der Spannungsverlauf zu den Dehnungen $\alpha\varepsilon_1^i(t) + \beta\varepsilon_2^i(t)$ bei beliebigen Konstanten α, β . Kennt man daher den „Spannungs“verlauf für die sieben „Dehnungs“beanspruchungen

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon^j(t) &= 0 & \text{für } t < 0, & \quad = 1 & \text{für } t > 0, \\ \varepsilon^k(t) &= 0 & (k \neq j) & & \text{für alle } t \end{aligned} \right\} \quad (j = 0, 1, \dots, 6),$$

so kann man genau wie in der üblichen Nachwirkungstheorie schließen, daß zwischen den σ_i und den ε^i eine Beziehung der Gestalt

$$\sigma_i(t) = c_{ik} \varepsilon^k(t) - \int_0^\infty C_{ik}(u) \varepsilon^k(t-u) du \quad (i = 0, 1, \dots, 6) \quad (2)$$

besteht. Die Gesamtheit der Funktionen $C_{ik}(u)$ bezeichnen wir als Nachwirkungsmatrix. Die untere Grenze des Integrals wurde zu Null gewählt, da auf die Spannungen zur Zeit t die Dehnungen zu späteren Zeiten keinen Einfluß haben dürfen.

Die Einführung der Größen σ_0, ε^0 erlaubt eine besonders einfache Berücksichtigung des Temperatur- bzw. Entropieeinflusses auf die Spannungs-Dehnungsbeziehung. Der Kürze halber schließen wir mit den Worten „Spannungen“ bzw. „Dehnungen“ die Größen σ_0 bzw. ε^0 ein.

3. Die Symmetrie der Nachwirkungsmatrix.

Bei gehemmter Nachwirkung (Hemmung im Sinne der Thermodynamik) entstehen aus (2) die thermoelastischen Beziehungen $\sigma_i(t) = c_{ik} \varepsilon^k(t)$ und aus den Gesetzen der Thermodynamik folgen daher die thermodynamischen Relationen

$$c_{ik} = c_{ki} \quad (i, k = 0, 1, \dots, 6),$$

welche die Symmetrie des elastischen Tensors für $i, k = 1, 2, \dots, 6$ mit umfassen. Ebenso gilt im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht

$$\tilde{c}_{ik} = \tilde{c}_{ki} \quad (i, k = 0, 1, \dots, 6).$$

Hieraus folgt — man setze dazu in (2) $\varepsilon^k = \text{constant}$ und vgl. mit (1) —

$$\int_0^\infty C_{ik}(u) du = \int_0^\infty C_{ki}(u) du.$$

Wir wollen nun zeigen, daß nicht nur die Integrale über die Nachwirkungsfunktionen zu einer symmetrischen Matrix führen, sondern daß auch die Nachwirkungsmatrix selbst symmetrisch ist. Dazu machen wir von einem Ergebnis von GREENE und CALLEN [4] Gebrauch. Für seine Anwendung lösen wir die Beziehungen (2) nach den $\varepsilon^i(t)$ auf. Das gelingt über eine LAPLACE-Transformation der σ_i , ε^i und $C_{ik}(u)$ und ihre Umkehrung (s. dazu auch Abschnitt 4). Es ergibt sich

$$\varepsilon^i(t) = c^{ik} \sigma_k(t) + \int_0^\infty C^{ik}(u) \sigma_k(t-u) du. \quad (3)$$

GREENE und CALLEN haben mit schwankungstheoretischen Betrachtungen unter Zuhilfenahme des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität gezeigt, daß bei dem speziellen Zeitverlauf der σ_k

$$\sigma_k = \sigma_{k0} \quad \text{für } t < 0, \quad \sigma_k = 0 \quad \text{für } t > 0, \quad (4)$$

mit Konstanten σ_{k0} , für $t > 0$ die Beziehungen

$$\varepsilon^i(t) = \frac{1}{2\pi} \sigma_{k0} \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega}{\omega^2} [Y^{ik}(\omega) + Y^{ik*}(\omega)] e^{i\omega t} \quad (5)$$

gelten. Die Admittanzmatrix $Y^{ik}(\omega)$ gibt den Zusammenhang der Schwankungen der ε^i mit den spontanen, von der Umgebung induzierten Schwankungen der σ_k . Ihr Realteil $\frac{1}{2} [Y^{ik}(\omega) + Y^{ik*}(\omega)]$ ist nach GREENE und CALLEN symmetrisch in den Indizes i, k ; diese Aussage ist eine Verallgemeinerung der ONSAGERSchen Reziprozitätsbeziehungen.

Vergleichen wir (5) mit (3) für die spezielle Spannungsbeanspruchung (4), so folgt für $t > 0$

$$\int_i^\infty C^{ik}(u) \sigma_{k0} du = \frac{1}{2\pi} \sigma_{k0} \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega}{\omega^2} [Y^{ik}(\omega) + Y^{ik*}(\omega)] e^{i\omega t}$$

und daraus durch Differentiation nach der Zeit, wegen der willkürlichen Wählbarkeit der σ_{k0} ,

$$C^{ik}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega}{\omega} [Y^{ik}(\omega) + Y^{ik*}(\omega)] e^{i\omega t}.$$

Damit ist einerseits der Ansatz (2) bzw. (3) der verallgemeinerten Nachwirkungstheorie mit der Schwankungstheorie in Zusammenhang gebracht, die Nachwirkungsfunktionen $C^{ik}(u)$ sind mit der Admittanzmatrix $Y^{ik}(\omega)$ verknüpft und schließlich ist die Symmetrie

$$C^{ik}(u) = C^{ki}(u) \quad (i, k = 0, 1, \dots, 6) \quad (6)$$

bewiesen. Weiter folgt hieraus

$$C_{ik}(u) = C_{ki}(u) \quad (i, k = 0, 1, \dots, 6), \quad (7)$$

während die Symmetrieeigenschaften $c^{ik} = c^{ki}$ wieder bereits Folgerungen der Gleichgewichtsthermodynamik sind, die man im übrigen auch direkt aus $c_{ik} = c_{ki}$ gewinnen könnte.

Bei Vorliegen eines Magnetfeldes oder von CORIOLIS-Kräften sind die Symmetriebeziehungen (6), (7) wieder in der Weise gültig, daß mit Vertauschen der Indizes auch die Richtung des Magnetfeldes oder die Geschwindigkeit, die dann als Argument in den C^{ik} bzw. C_{ki} auftreten, umzukehren ist.

4. LAPLACE-Transformation der Nachwirkungsgleichungen.

Die Nachwirkungsgleichungen (2) bzw. (3) sind Integralgleichungen vom sog. Faltungstyp. Sei der Bezugszustand $\varepsilon^i = 0$, $\sigma_i = 0$ für alle $t < 0$ aufrechterhalten und setzen wir

$$E^i(p) = \int_0^\infty e^{-pt} \varepsilon^i(t) dt, \quad S_i(p) = \int_0^\infty e^{-pt} \sigma_i(t) dt, \quad (8)$$

$$I^{ik}(p) = I^{ki}(p) = \int_0^\infty e^{-pt} C^{ik}(t) dt, \quad I_{ik}(p) = I_{ki}(p) = \int_0^\infty e^{-pt} C_{ik}(t) dt, \quad (9)$$

so gehen (2) und (3) durch diese LAPLACE-Transformation über in

$$\left. \begin{aligned} E^i(p) &= [c^{ik} + I^{ik}(p)] S_k(p), & S_i(p) &= [c_{ik} - I_{ik}(p)] E^k(p) \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

$(k = 0, 1, 2, \dots, 6).$

Hieraus folgt z. B., daß die beiden symmetrischen Matrizen $c^{ik} + I^{ik}(p)$ und $c_{ik} - I_{ik}(p)$ reziprok sind.

Ferner folgt, daß sich die LAPLACE-Transformierten der Nachwirkungsgleichungen (2) aus einem Potential

$$\Phi(p) = \frac{1}{2} [c_{ik} - I_{ik}(p)] E^i(p) E^k(p)$$

im Raum der LAPLACE-Transformierten über

$$d\Phi(p) = S_i(p) dE^i(p), \quad S_i(p) = \frac{\partial \Phi(p)}{\partial E^i(p)}$$

herleiten lassen. Dieses Potential ist also ein Analogon zur inneren Energie im thermodynamischen Gleichgewicht, aufgefaßt als Funktion der Entropie und der Dehnungen. Ein entsprechendes Potential läßt sich für (3) definieren; es ist ein Analogon zur freien Enthalpie. Durch LEGENDRE-Transformation gewinnt man in üblicher Weise weitere Potentiale.

Die Theorie der Nachwirkungserscheinungen führt also im Raum der LAPLACE-Transformierten auf einen Formalismus, der dem der Gleichgewichtsthermodynamik eng verwandt ist.

Wir bemerken noch, daß im ungehemmten thermodynamischen Gleichgewicht mit konstanten ε^i und σ_i aus (2) folgt

$$\sigma_i = [c_{ik} - I_{ik}(0)] \varepsilon^k,$$

während für das vollständig gehemmte Gleichgewicht (hierfür ist $p = \infty$ zu setzen) $\sigma_i = c_{ik} \varepsilon^k$ gilt. Die Symmetriebeziehungen $I_{ik}(p) = I_{ki}(p)$, welche aus dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität folgen, interpolieren also zwischen den Symmetriebeziehungen $I_{ik}(0) = I_{ki}(0)$, $I_{ik}(\infty) = I_{ki}(\infty) (= 0)$, welche bereits mit der Gleichgewichtsthermodynamik begründet werden können.

Schließlich sei noch erwähnt, daß notwendig und hinreichend für viskoelastisches Verhalten das Verschwinden der Determinante $|c_{ik} - I_{ik}(0)|$ ist. Dann existiert $I^{ik}(0)$ nicht und die Dehnungen sind nicht durch die Spannungen bestimmt.

5. Ein Hilfssatz.

Wir beweisen nun als Grundlage für die weiteren Überlegungen zunächst einen Hilfssatz. Gehen wir vom Bezugszustand aus zu einem Zustand mit Werten $\varepsilon^{i'}$ der ε^i einmal irreversibel, einmal reversibel über, so gilt

$$\int_0^{\varepsilon^{i'}} \sigma_i d\varepsilon^i \Big|_{\text{irreversibel}} > \int_0^{\varepsilon^{i'}} \sigma_i d\varepsilon^i \Big|_{\text{reversibel}} \geq 0. \quad (11)$$

Die Endwerte der σ_i sind in beiden Fällen im allgemeinen voneinander verschieden.

Zum Beweis gehen wir von der bekannten thermodynamischen Ungleichung

$$T \frac{ds}{dt} + \sum_{i=1}^6 \sigma_i \frac{d\varepsilon^i}{dt} > \frac{du}{dt}$$

(u = innere Energie der Volumeneinheit) aus, die für jeden irreversiblen Prozeß gilt. Mit $T = T^+ + \sigma_0$, $ds = d\varepsilon^0$ folgt hieraus

$$\sigma_i \frac{d\varepsilon^i}{dt} > \frac{du}{dt} - T^+ \frac{ds}{dt}$$

und durch Integration

$$\int_0^{\varepsilon^{i'}} \sigma_i d\varepsilon^i \Big|_{\text{irreversibel}} > u' - u^+ - T^+ (s' - s^+), \quad (12)$$

wenn sich u' , s' auf den Endzustand beziehen. Dieser ist aber in einem Material, in dem Nachwirkungserscheinungen möglich sind, kein Gleichgewichtszustand. Halten wir nun die erreichten $\varepsilon^{i'}$ fest, so stellt sich im Laufe der Zeit thermodynamisches Gleichgewicht mit einer inneren Energie \tilde{u} ein. Bei konstanten $\varepsilon^{i'}$, d. h. bei konstanter Entropie und konstanten Dehnungen nimmt aber die innere Energie ab. Die Ungleichung

(12) ist daher mit \tilde{u} an Stelle von u' a fortiori erfüllt, Erreichen wir denselben Endzustand reversibel vom Bezugszustand aus, so gilt

$$\int_0^{\varepsilon^i} \sigma_i d\varepsilon^i \big|_{\text{reversibel}} = \tilde{u} - u^+ - T^+(s' - s^+).$$

Dies folgt unmittelbar aus $\sigma_i d\varepsilon^i = du - T^+ ds$ oder etwas anders geschrieben

$$T ds + \sum_{i=1}^6 \sigma_i d\varepsilon^i - du$$

für währendes Gleichgewicht.

Damit ist der erste Teil des Hilfssatzes bewiesen. Zum Beweis des zweiten Teiles bemerken wir zunächst, daß die freie Energie des bei der Temperatur T^+ verspannten thermodynamischen Gleichgewichtszustandes sich aus $\sigma_i = \tilde{c}_{ik} \varepsilon^k$ mit $\sigma_0 = 0$ zu

$$f = f^+ + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^6 \left(\tilde{c}_{ik} - \frac{\tilde{c}_{i0} \tilde{c}_{k0}}{\tilde{c}_{00}} \right) \varepsilon^i \varepsilon^k$$

berechnet. Sie ist notwendig nicht kleiner, abgesehen von viskoelastischen Körpern sogar größer, als die freie Energie des spannungsfreien Bezugszustandes. Also ist die quadratische Form zu $\tilde{c}_{ik} - \frac{\tilde{c}_{i0} \tilde{c}_{k0}}{\tilde{c}_{00}}$ ($i, k = 1, 2, \dots, 6$) nicht-negativ definit. Dann folgt aber wegen $c_{00} > 0$

$$\sum_{i,k=0}^6 \tilde{c}_{ik} x_i x_k = \sum_{i,k=1}^6 \left(\tilde{c}_{ik} - \frac{\tilde{c}_{i0} \tilde{c}_{k0}}{\tilde{c}_{00}} \right) x_i x_k + \frac{1}{\tilde{c}_{00}} \left(\sum_{k=0}^6 \tilde{c}_{0k} x_k \right)^2 \geq 0$$

für alle reellen x_i . Andererseits gilt

$$\int_0^{\varepsilon^i} \sigma_i d\varepsilon^i \big|_{\text{reversibel}} = \int_0^{\varepsilon^i} \tilde{c}_{ik} \varepsilon^k d\varepsilon^i = \frac{1}{2} \tilde{c}_{ik} \varepsilon^i \varepsilon^k.$$

Damit ist auch der zweite Teil des Hilfssatzes bewiesen.

6. Eine Eigenschaft der LAPLACE-Transformierten der Nachwirkungsmatrix.

Wir nehmen nun einen Dehnungsverlauf

$$\varepsilon^i = \varepsilon_0^i \operatorname{Re} e^{p t} = \varepsilon_0^i e^{p_1 t} \cos p_2 t \quad (p = p_1 + i p_2)$$

mit reellen ε_0^i und $p_1 > 0$ an. Er bedeutet eine Schwingung mit exponentiell zunehmender Amplitude, die für $t = -\infty$ vom Bezugszustand ausgeht. Für die σ_i gilt dann, wie man sofort an (2) feststellt,

$$\sigma_i = \operatorname{Re} \sigma_{i0} e^{p t} \quad \text{mit} \quad \sigma_{i0} = [c_{ik} - \Gamma_{ik}(p)] \varepsilon_0^k.$$

Sei nun

$$\sigma_{i0} = |\sigma_{i0}| e^{i \alpha_i}, \quad p = |p| e^{i \gamma},$$

dann gilt

$$\begin{aligned}\sigma_i \frac{d\varepsilon^i}{dt} &= \varepsilon_0^i |\rho \sigma_{i0}| e^{2\rho_1 t} \cos(\rho_2 t + \alpha_i) \cos(\rho_2 t + \gamma) \\ &= \operatorname{Re} \frac{1}{2} \varepsilon_0^i |\rho \sigma_{i0}| e^{2\rho_1 t} [e^{(2\rho_2 t + \alpha_i + \gamma)i} + e^{(\alpha_i - \gamma)i}]\end{aligned}$$

und durch Integration folgt

$$\int_{-\infty}^t \sigma_i \frac{d\varepsilon^i}{dt} dt = \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{4} \varepsilon_0^i |\rho \sigma_{i0}| e^{2\rho_1 t} \left[\frac{e^{(2\rho_2 t + \alpha + \gamma)i}}{\rho_1 + i\rho_2} + \frac{e^{(\alpha_i - \gamma)i}}{\rho_1} \right] - \frac{1}{4} e^{2\rho_1 t} \operatorname{Re} \varepsilon_0^i \sigma_{i0} \left[\frac{e^{2i\rho_1 t}}{\rho} + \frac{|\rho|^2}{\rho \rho_1} \right] \right\} \quad (13)$$

Andererseits ist mit $\varepsilon^{i'} = \varepsilon_0^i \operatorname{Re} e^{\rho t}$

$$\begin{aligned}\int_0^{\varepsilon^{i'}} \sigma_i d\varepsilon^i \Big|_{\text{reversibel}} &= \int_0^{\varepsilon^i} \tilde{c}_{ik} d\varepsilon^i \\ &= \frac{1}{2} \tilde{c}_{ik} \operatorname{Re} \varepsilon_0^i e^{\rho t} \cdot \operatorname{Re} \varepsilon_0^k e^{\rho t} \\ &= \frac{1}{4} \tilde{c}_{ik} e^{2\rho_1 t} \operatorname{Re} [\varepsilon_0^i \varepsilon_0^k (1 + e^{2\rho_2 t i})].\end{aligned}$$

Aus dem Hilfssatz des vorhergehenden Abschnittes folgt daher mit (12) für alle t

$$\begin{aligned}\operatorname{Re} [c_{ik} - \Gamma_{ik}(\rho)] \varepsilon_0^i \varepsilon_0^k (e^{2\rho_2 t i} + \frac{|\rho|^2}{\rho \rho_1}) &> \left\{ \right. \\ &> \operatorname{Re} \tilde{c}_{ik} \varepsilon_0^i \varepsilon_0^k (1 + e^{2\rho_2 t i}) \geq 0. \quad \left. \right\} \quad (14)\end{aligned}$$

Für einen Zeitpunkt, in welchem $e^{2\rho_2 t i}$ rein imaginär ist (nur möglich für $\rho_2 \neq 0$), folgt dann

$$\operatorname{Re} \frac{c_{ik} - \Gamma_{ik}(\rho)}{\rho} x_i x_k > \operatorname{Re} \frac{1}{\rho} \cdot \tilde{c}_{ik} x_i x_k \geq 0 \quad (15)$$

mit beliebigen reellen x_i , von denen mindestens eines von Null verschieden ist und für alle ρ mit $\operatorname{Re} \rho > 0$. Für reelle positive ρ bleibt diese Beziehung bestehen; das folgt unmittelbar aus (14) für $\rho_2 = 0$.

Schließlich folgt wegen

$$\tilde{c}_{ik} = c_{ik} - \Gamma_{ik}(0) \quad (16)$$

aus (15) noch

$$\operatorname{Re} \frac{\Gamma_{ik}(0) - \Gamma_{ik}(\rho)}{\rho} x_i x_k > 0 \quad \text{für} \quad \operatorname{Re} \rho > 0. \quad (17)$$

Da die Funktion $\frac{1}{\rho} [c_{ik} - \Gamma_{ik}(\rho)] x_i x_k$ für positive ρ reell ist, für $\operatorname{Re} \rho > 0$ regulär ist und positiven Realteil besitzt, so ist sie eine sog. positive Funktion. Auch $\rho [c^{ik} + \Gamma^{ik}(\rho)] x_i x_k$ ist dann eine positive Funktion (vgl. CAUER [5], S. 133). Dasselbe gilt nach (17) auch für $\frac{1}{\rho} [\Gamma_{ik}(0) - \Gamma_{ik}(\rho)] x_i x_k$.

Diese Feststellung zeigt eine enge Analogie zur Theorie der elektrischen Netzwerke auf. Dazu sei daran erinnert, daß in einem elektrischen Netzwerk mit Eingangsspannungen c_k und Eingangsströmen i_k

($k = 1, 2, \dots, n$) ohne innere Energiequellen (passiver $2n$ -Pol) ein Zusammenhang $e_j = \sum_{k=1}^n Z_{jk} i_k$ (hierin sind die e_j und i_k im Sinn der komplexen Wechselstromrechnung aufzufassen) besteht und daß die symmetrische Impedanzmatrix $Z_{ik}(p)$ mit $p = i\omega$ ($\omega =$ Kreisfrequenz) bei analytischer Fortsetzung eine positive Funktion $\sum_{j,k=1}^n Z_{jk}(p) x_j x_k$ liefert.

Könnte man jede symmetrische Matrix $Z_{jk}(p)$ mit positiver Funktion $\sum_{j,k=1}^n Z_{jk}(p) x_j x_k$ durch einen $2n$ -Pol mit Kapazitäten, Widerständen, Induktivitäten, Gegeninduktivitäten und idealen Übertragern realisieren, so würde folgen, daß man zu einem Material mit beliebigen Nachwirkungseigenschaften stets einen elektrischen $2n$ -Pol ($n=7$) mit diesen Elementen finden kann, der über die Zuordnung

$$\sigma_k = \alpha e_k, \quad \frac{d\varepsilon^k}{dt} = \beta i_k, \quad \frac{1}{p} [c_{ik} - \Gamma_{ik}(p)] = \frac{\alpha}{\beta} Z_{ik}$$

genau dasselbe Verhalten zeigt, also ein Modell der Nachwirkungseigenschaften darstellt. α und β sind hierin Konstanten, die nur die Aufgabe haben, die Dimensionen bei der Zuordnung in Ordnung zu bringen. Dieses Modell würde nicht nur den Zusammenhang zwischen allen Spannungs- und Dehnungskomponenten, sondern darüber hinaus noch zwischen Temperatur und Entropie erfassen.

Tatsächlich kennt man einen solchen Satz bis jetzt nur für 2-Pole bei rationaler, positiver Impedanzfunktion (BRUNE [6]) und zwar kommt man hier sogar ohne ideale Übertrager aus. Man kann daher wenigstens jeden Nachwirkungszusammenhang zwischen zwei konjugierten Variablen mit rationaler LAPLACE-Transformierter der Nachwirkungsfunktion durch ein Modell in Gestalt eines elektrischen 2-Pols mit Kapazitäten, Widerständen, Induktivitäten und Gegeninduktivitäten wiedergeben.

7. Die Viskositätsmatrix.

Beschränken wir uns vorübergehend auf isotrope Körper, so vereinfacht sich die Matrix der c_{ik} zu

$$\|c_{ik}\| = \begin{vmatrix} c_{00} & c_{01} & c_{01} & c_{01} & 0 & 0 & 0 \\ c_{10} & c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{10} & c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{10} & c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{vmatrix}$$

mit $c_{44} = c_{11} - c_{12}$. Dieselbe Vereinfachung gilt für die Matrizen $I_{ik}(p)$ und $C_{ik}(t)$. Nehmen wir speziell $\varepsilon^0 = 0$ an (isentropische Zustandsänderungen) so zerfallen daher die Gln. (10) in eine Gleichung für allseitige Kompression, in eine Gleichung welche die Temperaturänderung bestimmt und in fünf Gleichungen für Schubverformungen und Schubspannungen. Sei

$$\begin{aligned} S_1 + S_2 + S_3 &= 3S, & E^1 + E^2 + E^3 &= 3E, \\ S'_i &= S_i, & E^{i'} &= E^i - E \quad (i = 1, 2, 3), \\ S'_i &= S_i, & E^{i'} &= E^i \quad (i = 4, 5, 6), \end{aligned}$$

so gilt demnach

$$\begin{aligned} S &= [c_{11} + 2c_{12} - I_{11}(p) - 2I_{12}(p)] E, \\ S'_i &= [c_{11} - c_{12} - I_{11}(p) + I_{12}(p)] E^{i'}. \end{aligned}$$

Wir schreiben dafür unter Berücksichtigung von (16)

$$S = 3K(0)E + 3\zeta(p) \cdot pE = 3K(p)E, \quad (19)$$

$$S'_i = 2G(0)E^{i'} + 2\eta(p) \cdot pE^{i'} = 2G(p)E^{i'} \quad (20)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} K(0) &= \tilde{c}_{11} - 2\tilde{c}_{12} \\ \zeta(p) &= \frac{1}{p} [I_{11}(0) - 2I_{12}(0) - I_{11}(p) + 2I_{12}(p)] \\ G(0) &= \frac{1}{2} (\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{12}) \\ \eta(p) &= \frac{1}{p} [I_{11}(0) - I_{12}(0) - I_{11}(p) + I_{12}(p)] \\ K(p) &= K(0) + \zeta(p)p, \quad G(p) = G(0) + \eta(p)p. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Die Gln. (19) und (20) geben die Spannungsdehnungsbeziehung für ein isotropes Material mit dem statischen adiabatischen Kompressionsmodul $K(0)$, dem statischen Schubmodul $G(0)$, einer frequenzabhängigen Druckviskosität $\zeta(p)$ ($p = i\omega$, ω = Kreisfrequenz) und einer frequenzabhängigen Schubviskosität $\eta(p)$. In anderer Schreibweise ist $K(p)$ der adiabatische frequenzabhängige Kompressionsmodul, $G(p)$ der frequenzabhängige Schubmodul. Aus den früheren Ergebnissen folgt unmittelbar [man setze in (15) $x_0 = x_4 = x_5 = x_6 = 0$, $x_1 = x_2 = x_3$ bzw. $x_0 = x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = 0$], daß

$$\frac{1}{p} K(p), \quad \frac{1}{p} G(p), \quad \zeta(p), \quad \eta(p) \quad (22)$$

positive Funktionen sind. Dieselbe Eigenschaft läßt sich nicht für die LAMÉsche Konstante $\mathcal{A} \equiv K - \frac{2}{3}G$ folgern, woraus man schließen darf, daß ihr nicht dieselbe grundlegende Bedeutung zukommt wie den Moduli K und G .

Die Bedingung der Viskoelastizität, $\det |\tilde{c}_{ik}| = \det |\tilde{c}_{ik} - I_{ik}(0)| = 0$ gibt für den isotropen Körper

$$[\tilde{c}_{00}(\tilde{c}_{11} + 2\tilde{c}_{12}) - 3\tilde{c}_{01}\tilde{c}_{01}](\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{12})^5 = 0. \quad (23)$$

Aus den Bedingungen für die innere thermodynamische Stabilität folgt, daß \tilde{c}_{00} sowie der Inhalt der eckigen Klammern in (23) positiv sind. Der isotrope viskoelastische Körper ist daher durch $\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{12} = 0$ charakterisiert. Das bedeutet, daß stets $K(0) \neq 0$, während $G(0)$, eben für viskoelastische Körper, verschwinden kann. Ist $G(0) = 0$, so stimmt $\eta(0)$ mit der gewöhnlichen laminaren oder ersten Viskosität für kleine Schubgeschwindigkeiten überein.

Im allgemeinen Fall beliebiger Kristallstruktur kann man (10) offenbar so schreiben

$$S_i = \tilde{c}_{ik} E^k + \eta_{ik}(p) \dot{p} E^k;$$

hierin ist \tilde{c}_{ik} die thermoelastische Matrix für thermodynamisches Gleichgewicht und

$$\eta_{ik}(p) = \frac{1}{p} [\Gamma_{ik}(0) - \Gamma_{ik}(p)] \quad (i, k = 0, 1, \dots, 6)$$

eine symmetrische Viskositätsmatrix mit positiver Funktion $\eta_{ik}(p) x_i x_k$.

Analoge Ergebnisse erhält man bei isothermen Zustandsänderungen. Dazu geht man von

$$\int_0^{\varepsilon^i} \sum_{i=1}^6 \sigma_i d\varepsilon^i \Big|_{\text{irreversibel}} > \int_0^{\varepsilon^i} \sum_{i=1}^6 \sigma_i d\varepsilon^i \Big|_{\text{reversibel}} \geq 0 \quad (24)$$

aus. Die linke Seite gibt die vom System aufgenommene Arbeit bei isothermer irreversibler Dehnung. Sie ist nach dem Satz von der maximalen Arbeit größer als die beim isothermen reversiblen Prozeß mit gleichen Endwerten der $\varepsilon_i (i = 1, 2, \dots, 6)$ aufgenommene Arbeit. Die zweite Ungleichung in (24) folgt schließlich daraus, daß die freie Energie des isotherm gedehnten Zustandes stets größer als die des ungedehnten Zustandes ist und beim viskoelastischen Material ihr mindestens gleich ist.

Von (24) ausgehend beweist man für die isothermen elastischen Koeffizienten

$$d_{ik}(p) = c_{ik} - \Gamma_{ik}(p) - \frac{[c_{i0} - \Gamma_{i0}(p)][c_{k0} - \Gamma_{k0}(p)]}{c_{00} - \Gamma_{00}(p)}$$

in den isothermen Spannungsdehnungsbeziehungen

$$S_i = \sum_{k=1}^6 d_{ik}(p) E^k \quad (i = 1, 2, \dots, 6)$$

entsprechende Ungleichungen wie für die adiabatischen elastischen Koeffizienten. Insbesondere sind

$$\frac{1}{p} d_{ik}(p) x_i x_k \quad \text{und} \quad \frac{1}{p} [d_{ik}(p) - d_{ik}(0)] x_i x_k, \quad (25)$$

mit Summation über i, k von 1 bis 6 bei reellen x_i , die nicht alle verschwinden, positive Funktionen.

8. Die Einordnung der thermodynamischen Relaxationstheorie
in die thermodynamische Nachwirkungstheorie.

Die thermodynamische Theorie der Relaxationserscheinungen beschreibt den Zustand des Materials neben den ε^i (oder den σ_i oder auch in gemischter Form) durch Einführung gewisser innerer Variabler ξ^α , gewinnt aus der inneren Energie, geschrieben als Funktion der ε^i und der ξ^α , $\alpha = 1, \dots, m$ über die Differentialeigenschaft

$$du = T^+ d\varepsilon^0 + \sigma_i d\varepsilon^i - A_\alpha d\xi^\alpha$$

die „Spannungs-Dehnungsbeziehungen“

$$\sigma = c_{ik} \varepsilon^k - q_{i\alpha} \xi^\alpha \quad (i = 0, 1, 2, \dots, 6)$$

$$A_\alpha = -q_{k\alpha} \varepsilon^k - r_{\alpha\beta} \xi^\beta \quad (\alpha = 1, 2, \dots, m),$$

wobei jetzt über einen in einem Produkt zweimal vorkommenden lateinischen bzw. griechischen Index von 0 bis 6 bzw. von 1 bis m zu summieren ist. Dazu kommt das Gesetz über die zeitliche Änderung der ξ^α

$$\frac{d\xi^\alpha}{dt} = E^{\alpha\beta} A_\beta.$$

Es gilt $c_{ik} = c_{ki}$, $r_{\alpha\beta} = r_{\beta\alpha}$, $E^{\alpha\beta} = E^{\beta\alpha}$. Die c_{ik} , $r_{\alpha\beta}$, $q_{i\alpha}$, $E^{\alpha\beta}$ hängen nur von T^+ ab. Geringe Abweichungen vom Bezugszustand sind auch hier stets vorausgesetzt. (Wegen Einzelheiten, auch zum Folgenden, vgl. MEIXNER [7], [8], insbesondere [9].)

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann man $r_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$ ($\delta_{\alpha\beta} = 1$ für $\alpha = \beta$, $= 0$ für $\alpha \neq \beta$) und $E^{\alpha\beta} = \frac{1}{\tau_\alpha} \cdot \delta_{\alpha\beta}$ (ohne Summation über α) mit $\tau_\alpha > 0$ voraussetzen. Elimination der ξ^α führt dann zunächst auf

$$\sigma_i = \left[c_{ik} - \frac{q_{i\alpha} q_{k\alpha}}{1 + \tau_\alpha D} \right] \varepsilon^k,$$

wenn $D = \frac{d}{dt}$ - Differentiationsoperator, und weiter durch Integration auf

$$\sigma_i(t) = c_{ik} \varepsilon^k(t) - \int_0^\infty \frac{q_{i\alpha} q_{k\alpha}}{\tau_\alpha} e^{-u/\tau_\alpha} \varepsilon^k(t-u) du.$$

Die thermodynamische Relaxationstheorie ordnet sich also in die allgemeine Nachwirkungstheorie, wie Vergleich mit (2) zeigt, ein. Ihre Nachwirkungsmatrizen haben die Gestalt

$$C_{ik}(u) = \frac{q_{i\alpha} q_{k\alpha}}{\tau_\alpha} e^{-u/\tau_\alpha} \quad (26)$$

mit positiven τ_α und reellen $q_{i\alpha}$, ihre LAPLACE-Transformierten lauten

$$C_{ik}(p) = \frac{q_{i\alpha} q_{k\alpha}}{1 + \tau_\alpha p} \quad (27)$$

und sind daher außerhalb der negativen reellen Achse überall regulär.

Die Beziehung (15) läßt sich für diesen Fall leicht direkt beweisen; darüber hinaus sind hier noch

$$I_{ik}(p) x_i x_k, \quad I^{ik}(p) x_i x_k, \quad [c_{ik} - I_{ik}(p)] x_i x_k \quad (28)$$

positive Funktionen (siehe [9]).

Die Klasse der Nachwirkungsfunktionen, welche aus der thermodynamischen Theorie der Relaxationserscheinungen entspringen, läßt sich in einfacher Weise durch folgende beiden Eigenschaften charakterisieren:

1. $c_{ik} - \int_0^\infty C_{ik}(u) du$ besitzt eine nicht-negative quadratische Form;
2. die quadratische Form $C_{ik}(u) x_i x_k$ als Funktion von u im Intervall $0 \leq u < \infty$ betrachtet, verschwindet bei festen x_i entweder identisch oder ist totalmonoton derart, daß das Vorzeichen der s -ten Ableitung ($s=0, 1, 2, \dots$) gleich $(-1)^s$ ist.

Daß diese beiden Eigenschaften bestehen, folgt unmittelbar aus den obigen Ausführungen. Umgekehrt läßt sich bei Vorliegen dieser Eigenschaften eine thermodynamische Theorie mit gewissen inneren Variablen konstruieren, die der Nachwirkungsbeschreibung äquivalent ist (vgl. dazu [9]).

Es ist dagegen nicht möglich, eine solche thermodynamische Theorie für den Fall einer beliebigen Nachwirkungsmatrix zu konstruieren. Dies gilt insbesondere für den Fall, daß die LAPLACE-Transformierte $I_{ik}(p)$ singuläre Stellen mit nicht verschwindendem Imaginärteil besitzt. Erst in einer erweiterten thermodynamischen Theorie, welche zur Charakterisierung des inneren Zustandes neben den inneren Variablen noch ihre ersten Ableitungen nach der Zeit verwendet, ist es möglich, auch allgemeinere Nachwirkungsmatrizen, nämlich solche vom Typ (27) mit komplexen τ_α und $q_{i\alpha}$, zu erhalten. Hierauf soll jedoch später eingegangen werden.

9. Die dynamische Zustandsgleichung.

Häufig wird ein Relaxationsverhalten durch eine dynamische Zustandsgleichung beschrieben. Darunter versteht man einen Zusammenhang zwischen konjugierten Variablen, der auch noch ihre Ableitungen nach der Zeit enthält. Beschränken wir uns insbesondere auf die elastische Beziehung zwischen Druck und Volumen, so gilt mit $3\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$, $3\varepsilon = \varepsilon^1 + \varepsilon^2 + \varepsilon^3$ in einem häufig betrachteten besonders einfachen Fall

$$\sigma + \tau_\varepsilon \dot{\sigma} = 3K(0) [\varepsilon + \tau_\sigma \dot{\varepsilon}]. \quad (29)$$

Hierin ist $K(0)$ der adiabatische statische Kompressionsmodul; τ_ε und τ_σ sind Konstanten, deren Bedeutung unten auseinandergesetzt wird. Durch Auflösung nach σ gelangt man unmittelbar zur Nachwirkungs-

beschreibung, so daß auch solche Ansätze sich der Nachwirkungstheorie unterordnen. Unsere obigen Ergebnisse liefern jedoch wichtige Einschränkungen für Ansätze dieser Art. Bildet man für das genannte Beispiel die LAPLACE-Transformierte zu einem Vorgang mit $\sigma = \varepsilon = 0$ für $t < 0$, so folgt [δ und E sind analog zu (8) definiert]

$$S = 3 K(0) \frac{1 + \tau_\sigma \dot{p}}{1 + \tau_\varepsilon \dot{p}} E.$$

Es muß also wegen $K(0) > 0$

$$\frac{1}{\dot{p}} \left[\frac{1 + \tau_\sigma \dot{p}}{1 + \tau_\varepsilon \dot{p}} - 1 \right] = \frac{\tau_\sigma - \tau_\varepsilon}{1 + \tau_\varepsilon \dot{p}}$$

eine positive Funktion sein. Daraus folgt $\tau_\varepsilon, \tau_\sigma$ reell und $\tau_\sigma \geq \tau_\varepsilon \geq 0$. Ein Verhalten, wie es die dynamische Zustandsgleichung (29) beschreibt, läßt sich daher stets durch eine thermodynamische Theorie wiedergeben. In ihr sind dann τ_σ und τ_ε die positiven Relaxationszeiten bei konstanter Spannung bzw. bei konstanter Dehnung.

Analog muß bei der dynamischen Zustandsgleichung

$$\sigma + a \dot{\sigma} + b \ddot{\sigma} = 3 K(0) (\varepsilon + \alpha \dot{\varepsilon} + \beta \ddot{\varepsilon}) \quad (30)$$

der Ausdruck

$$\frac{\alpha - a_1}{1 + a\dot{p} + b\dot{p}^2} - \frac{\beta - b_1}{1 + a\dot{p} + b\dot{p}^2}$$

eine positive Funktion sein. Das ist dann und nur dann der Fall, wenn a, b, α, β reell sind mit $a\beta \geq b\alpha$, weiter $K(0) > 0$ ist und entweder $\alpha > a \geq 0, \beta = b = 0$ [Fall der Zustandsgleichung (29)] oder $\alpha \geq a \geq 0, \beta > b \geq 0$ gilt. Eine dynamische Zustandsgleichung der Gestalt (30) kann nur dann aus einer thermodynamischen Theorie im Sinn des Abschnitts 8 gewonnen werden, wenn eine Partialbruchzerlegung

$$K(0) \frac{1 + \alpha \dot{p} + \beta \dot{p}^2}{1 + a\dot{p} + b\dot{p}^2} = K(\infty) + \frac{A}{1 + \tau_1 \dot{p}} + \frac{B}{1 + \tau_2 \dot{p}}$$

mit positiven $K(\infty), A, B, \tau_1, \tau_2$ möglich ist.

Literatur.

- [1] GROSS, B.: Mathematical structure of the theories of viscoelasticity. Paris 1953. — [2] HIEDEMANN, E., u. R. D. SPENCE: Z. Physik **133**, 109 (1952). — [3] TAKIZAWA, E. I.: Mem. Fac. Engng., Nagoya **5**, 1 (1953). — [4] GREENE, R. F., and H. B. CALLEN: Phys. Rev. **88**, 137 (1952). — [5] CAUER, W.: Theorie der linearen Wechselstromschaltungen, Bd. 1. Leipzig 1941. — [6] BRUNE, O.: J. Math. Phys. **10**, Nr. 3 (1931). — [7] MEIXNER, J.: Z. Naturforsch. **4a**, 594 (1949). — [8] MEIXNER, J.: Kolloid-Z. **134**, 3 (1953). — [9] MEIXNER, J.: Z. Naturforsch. (im Druck).

Aachen, Institut für Theoretische Physik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule.

Zur linearen Feldtheorie. I.

(Ein Wirkungsprinzip und seine Anwendung in der Kosmologie.)

Von

WILLY SCHERRER.

Herrn Professor Dr. M. v. LAUE zu seinem 75. Geburtstag am 9. Oktober 1954 gewidmet.

(Eingegangen am 11. Mai 1954.)

Die in den „Grundlagen zu einer linearen Feldtheorie“ angegebene Wirkungs-funktion wird erweitert und auf das einfachste kosmologische Modell angewendet. In demjenigen Falle, welcher der EINSTEINSCHEN Lösung ohne kosmologische Konstante am nächsten steht, ergibt sich ein Weltalter von $t = 4,1 \cdot 10^9$ Jahren, wenn man für die Materiedichte $\mu = 6,6 \cdot 10^{-28} \text{ g cm}^{-3}$ und für die HUBBLE-Konstante $h = 3,15 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^{-1}$ setzt.

§ 1. Einleitung.

Die vorliegende Abhandlung stützt sich auf meine kürzlich publizierten „Grundlagen zu einer linearen Feldtheorie“¹, welche hier jeweils unter dem Buchstaben L zitiert werden sollen.

In der linearen Feldtheorie bilden der Zeit-Raum und das Feld eine unlösbare Einheit. Der „leere Raum“ scheidet als Begriff aus und konsequenterweise bildet die Lösung des kosmologischen Problems den Schlüssel zu jedem weiteren Detailproblem.

Als Richtlinie zur Behandlung des kosmologischen Problems habe ich entsprechend den klassischen Lösungen die vollkommene sphärische Raumsymmetrie gewählt, also das Linienelement

$$\dot{s}^2 \equiv \dot{x}_0^2 - L^2 (x_0) (\dot{\Theta}^2 + \sin^2 \Theta \dot{\vartheta}^2 + \sin^2 \Theta \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2). \quad (1)$$

Dabei hat sich herausgestellt, daß das in L, §10 zur Exemplifikation verwendete Wirkungsprinzip zu eng ist. Es müssen weitere Invarianten des in L, §12, (1) angegebenen Typus herangezogen werden, also Invarianten, die in den Feldgrößen $f_{i,k,l}$ quadratisch homogen sind. Die Grundlagen der linearen Feldtheorie sind so allgemein gewählt, daß dies ohne weiteres möglich ist.

Um die in Betracht kommenden Invarianten übersichtlich darstellen zu können, löse ich die in L §6 eingeführte Konstantenmatrix $\|c_{ik}\|$ gemäß den Formeln (15) daselbst in ihre symmetrischen bzw. anti-symmetrischen Bestandteile auf:

$$a_{ik} = \frac{1}{2} (c_{ik} + c_{ki}); \quad \bar{a}_{ik} = \frac{1}{2} (c_{ik} - c_{ki}). \quad (2)$$

¹ Z. Physik **138**, 16 (1954).

Bezeichnet man noch mit $||a^{ik}||$ die Inverse der Matrix $||a_{ik}||$, so findet man folgende sechs Invarianten:

$$M_1 \equiv a_{ik} a_{\varrho\sigma} a^{l\tau} f_{li}^{q\sigma}, f_{\tau\sigma}^{k\sigma}, \quad (3_1)$$

$$M_2 \equiv a_{ik} f_{\sigma i}^{q\sigma}, f_{\sigma i}^{k\sigma}, \quad (3_2)$$

$$M_3 \equiv a_{ik} f_{\sigma i}^{q\sigma}, f_{\sigma i}^{k\sigma}, \quad (3_3)$$

$$\bar{M}_1 \equiv \bar{a}_{ik} \bar{a}_{\varrho\sigma} a^{l\tau} f_{li}^{q\sigma}, f_{\tau\sigma}^{k\sigma}, \quad (\bar{1})$$

$$\bar{M}_2 \equiv \bar{a}_{ik} \bar{a}_{\varrho\sigma} a^{l\tau} f_{li}^{q\sigma}, f_{\tau\sigma}^{k\sigma}, \quad (\bar{2})$$

$$\bar{M}_3 \equiv \bar{a}_{ik} f_{\sigma i}^{q\sigma}, f_{\sigma i}^{k\sigma}, \quad (\bar{3})$$

Vermutlich sind das alle in den Feldgrößen f_{ikl} quadratisch homogenen Invarianten. Die Invarianten M_2, M_3 und \bar{M}_3 habe ich in L, §12, (1) mit P, Q und S bezeichnet. Neu sind die Invarianten M_1, \bar{M}_1 und \bar{M}_2 . Insbesondere stellt M_1 das genaue Analogon der MAXWELLSchen Wirkungsfunktion dar.

Die allgemeinste in Betracht kommende Wirkungsfunktion ist also eine lineare Kombination

$$M = A_1 M_1 + A_2 M_2 + A_3 M_3 + \bar{A}_1 \bar{M}_1 + \bar{A}_2 \bar{M}_2 + \bar{A}_3 \bar{M}_3, \quad (4)$$

wo die A_i, \bar{A}_i universelle Konstanten derselben Dimension darstellen.

Wir werden aber sehen, daß nur schon die Forderung der sphärischen Raumsymmetrie drei Relationen zwischen den A_i, \bar{A}_i ergibt.

§2. Das Wirkungsprinzip.

Wir wählen als Wirkungsdichte die Größe

$$\mathfrak{M} \equiv M\psi, \quad (1)$$

wobei M die in §1, (3) und (4) definierte Wirkungsfunktion ist.

Als Wirkungsprinzip postulieren wir nun das Variationsproblem

$$\left. \begin{aligned} \delta \int_{\mathfrak{G}} \mathfrak{M} dx &= 0 \\ dx &= dx_0 dx_1 dx_2 dx_3, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

welches in klassischem Sinne gehandhabt werden soll. Variiert wird also über ein beliebiges aber festes Zeitraumbereich \mathfrak{G} , auf dessen Rande die Werte der Matrixkomponenten $\psi_{i,k}$ festgehalten werden.

Die damit charakterisierte Variation will ich kurz als „freie Variation“ bezeichnen.

Vorläufige Untersuchungen über die Möglichkeit, Teilchen als Feldverdichtungen darzustellen, haben mir aber gezeigt, daß die zusätzliche Nebenbedingung

$$\delta \int_{\mathfrak{G}} \psi dx = 0 \quad (3)$$

wahrscheinlich von Bedeutung sein wird.

Nach den klassischen Ergebnissen der Variationsrechnung sind die Forderungen (2) und (3) zusammen bekanntlich gleichwertig mit dem Variationsproblem

$$\delta \int_{\mathfrak{G}} (\mathfrak{M} + A_0 \psi) dx = 0, \quad (4)$$

wobei A_0 eine passende Konstante ist. Offenbar ist A_0 die kosmologische Konstante der linearen Feldtheorie.

Die durch (2) und (3) respektive durch (4) charakterisierte Variation bezeichne ich kurz als „bedingte Variation“.

Es ist wichtig, sich klar zu machen, daß die bedingte Variation in der linearen Feldtheorie physikalisch sinnvoll ist, weil sie einen Zusatzterm erzeugt, der nur zusammen mit den Energietermen dem Erhaltungssatz genügt.

Der Beweis ergibt sich unmittelbar aus den Entwicklungen von L, § 11. Die dem bedingten Wirkungsprinzip (4) entsprechenden Feldgleichungen lauten

$$c \frac{t^{\lambda, \mu \nu}}{\partial x_\nu} = \mathfrak{T}^{\lambda, \mu} \quad (5)$$

mit

$$t^{\lambda, \mu \nu} = \frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial \left(\frac{\partial \psi_{\lambda, \mu}}{\partial x_\nu} \right)} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial f_{\lambda, \mu \nu}} - \frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial f_{\lambda, \nu \mu}} \right) \quad (6)$$

und

$$\mathfrak{T}^{\lambda, \mu} \equiv \frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial \psi_{\lambda, \mu}} + A_0 \psi \psi^{\lambda, \mu}. \quad (7)$$

Der Unterschied gegenüber dem freien Wirkungsprinzip (2) besteht also nur darin, daß jetzt in der Totalenergie (7) der kosmologische Energieterm

$$\mathfrak{S}^{\lambda, \mu} \equiv A_0 \psi \psi^{\lambda, \mu} \quad (8)$$

neu hinzutritt.

Der Energiesatz gilt unverändert für die Totalenergie:

$$\partial \frac{\mathfrak{T}^{\lambda, \mu}}{\partial x_\mu} = 0. \quad (9)$$

Wir haben also nur noch zu zeigen, daß der kosmologische Energieterm (8) nicht für sich allein erhalten bleibt.

Aus L § 10, (5) schließt man auf

$$\partial \left(\psi \frac{\mathfrak{T}^{\lambda, \mu}}{\partial x_\mu} \right) = \psi D_\mu \psi^{\lambda, \mu} - \psi f_{\mu}^{\lambda, \mu}, \quad (10)$$

und aus L § 5, (10) folgt

$$D_\mu \psi^{\lambda, \mu} = - f_{\mu}^{\lambda, \mu}. \quad (11)$$

Aus (8) erhalten wir demnach

$$\epsilon \frac{\mathfrak{S}^{\lambda, \mu}}{\partial x_{\lambda}} = -2 A_0 \psi f^{\lambda \mu}_{\mu}, \quad (12)$$

Die rechte Seite von (12) verschwindet also nicht identisch, sondern nur dann, falls die invarianten Relationen

$$f^{\lambda \mu}_{\mu} = 0 \quad (13)$$

erfüllt sind, w. z. b. w.

§ 3. Beschränkung auf Diagonalmatrizen.

Vorerst eine Bemerkung über die konstanten Matrizen $||a_{ik}||$ und $||\bar{a}_{ik}||$. In L § 11 haben wir festgesetzt, daß der Matrix $||a_{ik}||$ der der Relativitätstheorie entsprechende Trägheitsindex zugeordnet werden soll. Nach Sätzen der linearen Algebra ist es daher möglich, den beiden Matrizen durch eine geeignete affine Formentransformation simultan folgende kanonische Gestalten zu erteilen:

$$||a_{ik}|| = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}; \quad ||\bar{a}_{ik}|| = \begin{vmatrix} 0 & \epsilon & 0 & 0 \\ -\epsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \eta \\ 0 & 0 & -\eta & 0 \end{vmatrix} \quad (1a, 1\bar{a})$$

ϵ und η werden also zwei universelle numerische Konstanten sein, denen natürlich eine wichtige Rolle zufallen muß.

In den auftretenden Formeln können wir also ausnahmslos folgende Spezialisierungen vornehmen:

$$\left. \begin{aligned} a_{00} &= 1; & a_{11} &= a_{22} = a_{33} = -1 \\ a^{00} &= 1; & a^{11} &= a^{22} = a^{33} = -1 \\ a_{\lambda\mu} &= a^{\lambda\mu} = 0 & \text{für } \lambda \neq \mu. \end{aligned} \right\} \quad (2a)$$

$$\bar{a}_{01} = -\bar{a}_{10} = \epsilon; \quad \bar{a}_{23} = -\bar{a}_{32} = \eta \quad \text{alle übrigen } \bar{a}_{\lambda\mu} = 0. \quad (2\bar{a})$$

Dagegen will ich in Lockerung einer früheren Festsetzung vorderhand nicht voraussetzen, daß die Matrix $||\bar{a}_{ik}||$ nicht ausgeartet sei.

Für die variable Basismatrix $||\psi_{i,k}||$ gibt es natürlich keine generell vereinfachte kanonische Gestalt. Hingegen ist nach den Erfahrungen in der EINSTEINSCHEN Gravitationstheorie zu erwarten, daß sich streng lösbare Fälle am ehesten bei Beschränkung auf Diagonalmatrizen ergeben. Die dadurch erhältlichen Vereinfachungen sind so erheblich, daß es sich empfiehlt, die in § 1, (3) angegebenen Invarianten für diesen Spezialfall besonders zu notieren.

Wir setzen jetzt also

$$\psi_{\lambda, \mu} = \psi^{\lambda, \mu} = 0 \quad \text{für } \lambda \neq \mu. \quad (3)$$

Schließlich vereinfachen wir noch die Schreibweise mit Hilfe der Abkürzungen

$$\left. \begin{aligned} a_{\lambda\lambda} &= a_{\lambda}; & a^{\lambda\lambda} &= a^{\lambda} = a_{\lambda}^{-1} \\ \psi_{\lambda,\lambda} &= \psi_{\lambda}; & \psi^{\lambda,\lambda} &= \psi^{\lambda} = \psi_{\lambda}^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Es ist aber wohl zu beachten, daß für die richtige Handhabung der Summationsvorschrift die unabgekürzten Symbole eingesetzt zu denken sind. Auf Grund aller dieser Abmachungen erhalten wir nun die in § 1 definierten Invarianten in folgender vereinfachten Gestalt:

$$M_1 \equiv a^v a_{\sigma} (\psi^{\sigma} \psi^{\sigma} f_{v,\sigma})^2, \quad (5_1)$$

$$M_2 \equiv a_v (\psi^v)^2 \psi^{\sigma} f_{\sigma,v} \psi^{\sigma} f_{\sigma,v}, \quad (5_2)$$

$$M_3 \equiv a_v (\psi^v)^2 (\psi^{\sigma} f_{\sigma,v})^2, \quad (5_3)$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{M}_1 &\equiv 2a^v (\varepsilon \psi^0 \psi^1 f_{v,01} + \eta \psi^2 \psi^3 f_{\sigma,23})^2 - \\ &\quad - 4a^v \varepsilon \eta \psi^{-1} (f_{v,01} f_{v,23} + f_{v,02} f_{v,31} + f_{v,03} f_{v,12}), \end{aligned} \right\} \quad (\bar{5}_1)$$

$$\bar{M}_2 \equiv 4a^v (\varepsilon \psi^0 \psi^1 f_{v,01} + \eta \psi^2 \psi^3 f_{\sigma,23})^2, \quad (\bar{5}_2)$$

$$\bar{M}_3 \equiv 2(\varepsilon \psi^0 \psi^1 f_{\sigma,01} + \eta \psi^2 \psi^3 f_{\sigma,23}) \psi^{\sigma} \psi^{\sigma} f_{\sigma,\sigma}. \quad (\bar{5}_3)$$

Diese spezialisierten Invarianten sollen inskünftig einfach „*Diagonalinvarianten*“ genannt werden.

§ 4. Spezialisierung auf das kosmologische Linienelement.

Gemeint ist also das schon in der Einleitung erwähnte Linienelement

$$\dot{s}^2 = \dot{x}_0^2 - L^2(x_0) (\dot{\Theta}^2 + \sin^2 \Theta \dot{\vartheta}^2 + \sin^2 \Theta \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2). \quad (1)$$

Um die einschlägige Wirkungsfunktion zu erhalten, haben wir daher in (5), § 3 zu setzen

$$\left. \begin{aligned} x_0 &= ct; & \psi_0 &\equiv 1 \\ x_1 &= \Theta; & \psi_1 &\equiv L(x_0) \\ x_2 &= \vartheta; & \psi_2 &\equiv L(x_0) \sin \Theta \\ x_3 &= \varphi; & \psi_3 &\equiv L(x_0) \sin \Theta \sin \vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Es folgt

$$\psi = L^3 \sin^2 \Theta \sin \vartheta, \quad (3)$$

und für die Feldgrößen $f_{i,kl}$ ergibt sich folgende Tafel:

$$\left. \begin{aligned} f_{1,10} &= \frac{1}{2} L'; & f_{2,20} &= \frac{1}{2} L' \sin \Theta; & f_{3,30} &= \frac{1}{2} L' \sin \Theta \sin \vartheta \\ f_{2,21} &= \frac{1}{2} L \cos \Theta; & f_{3,31} &= \frac{1}{2} L \cos \Theta \sin \vartheta \\ f_{3,32} &= \frac{1}{2} L \sin \Theta \cos \vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Der Strich soll die Ableitung nach x_0 bedeuten. Die Setzung $x_0 = ct$ in (2) ist also vorderhand nur ein Hinweis auf die Interpretation.

Die Berechnung der Ausdrücke (5) in §3 ergibt nun folgende Werte:

$$M_1 = \frac{3L'^2}{2L^2} - \frac{\cotg^2 \Theta}{L^2} - \frac{\cotg^2 \vartheta}{2L^2 \sin^2 \Theta}, \quad (5_1)$$

$$M_2 = \frac{3L'^2}{4L^2} - \frac{\cotg^2 \Theta}{2L^2} - \frac{\cotg^2 \vartheta}{4L^2 \sin^2 \Theta}, \quad (5_2)$$

$$M_3 = \frac{9L'^2}{4L^2} - \frac{\cotg^2 \Theta}{L^2} - \frac{\cotg^2 \vartheta}{4L^2 \sin^2 \Theta}, \quad (5_3)$$

$$\bar{M}_1 = -\frac{\varepsilon^2 L'^2}{2L^2} - \frac{\eta^2 \cotg^2 \vartheta}{2L^2 \sin^2 \Theta}, \quad (5_1)$$

$$\bar{M}_2 = -\frac{\varepsilon^2 L'^2}{L^2} - \frac{\eta^2 \cotg^2 \vartheta}{L^2 \sin^2 \Theta}, \quad (5_2)$$

$$\bar{M}_3 = \frac{\varepsilon L' \cotg \Theta}{L^2}. \quad (5_3)$$

Soll nun die aus diesen Ausdrücken gemäß §1, (4) zu kombinierende Wirkungskfunktion

$$M = \sum_{i=1}^3 (A_i M_i + \bar{A}_i \bar{M}_i) \quad (6)$$

sphärische Raumsymmetrie besitzen, so darf sie nicht von den Winkeln Θ und ϑ abhängen. Die Kombinationszahlen müssen daher folgenden Relationen genügen:

$$\left. \begin{aligned} 2A_1 + A_2 + 2A_3 &= 0 \\ 2A_1 + A_2 + A_3 + 2\eta^2 \bar{A}_1 + 4\eta^2 \bar{A}_2 &= 0 \\ \varepsilon \bar{A}_3 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Gemäß diesen Relationen erhalten wir nun aus (6) als maßgebende Wirkungskfunktion

$$M = A \frac{L'^2}{L^2}; \quad A = \frac{1}{2} (3\eta^2 - \varepsilon^2) (\bar{A}_1 + 2\bar{A}_2) \quad (8)$$

und formulieren als zusätzliches Ergebnis folgenden

Satz: Eine kosmologische Lösung mit sphärischer Raumsymmetrie ist nur möglich, wenn neben den Relationen (7) folgende Bedingungen erfüllt sind:

$$\bar{A}_1 + 2\bar{A}_2 \neq 0; \quad \varepsilon^2 - 3\eta^2 \neq 0. \quad (9)$$

Das Auftreten antisymmetrischer Invarianten ist also unerlässlich.

§ 5. Schwache Expansion.

Hier soll der mathematisch einfachste Fall, die freie Variation im Sinne von §2, (2) behandelt werden.

Wir haben also zu setzen

$$\mathfrak{M} \equiv M\psi = A \cdot L L'^2 \sin^2 \Theta \sin \vartheta. \quad (1)$$

Aus den EULERSchen Differentialgleichungen

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial L'}\right)' - \frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial L} = 0 \quad (2)$$

folgt

$$(2LL')' - L'^2 = 0. \quad (3)$$

Ein erstes Integral ist

$$LL'^2 = A, \quad (4)$$

und als zweites Integral ergibt sich

$$L^3 = \frac{9A}{4} x_0^2. \quad (5)$$

Als Energietensordichte findet man gestützt auf § 4, (6), (7) und § 3, (5)

$$\mathfrak{T}^{0,0} = -\Lambda LL'^2 \sin^2 \Theta \sin \vartheta. \quad (6)$$

Laut (4) haben wir somit

$$\mathfrak{T}^{0,0} = -\Lambda A \sin^2 \Theta \sin \vartheta. \quad (7)$$

Falls also eine RIEMANN-Sphäre vorliegt, d. h. der Winkel Θ von 0 bis π läuft, ergibt sich als Totalenergie

$$E = -\Lambda A \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin^2 \Theta \sin^2 \vartheta \, d\varphi \, d\vartheta \, d\Theta,$$

was ausgerechnet

$$E = -2\pi^2 \Lambda A \quad (8)$$

liefert. Die zugeordnete Gesamtmasse ist daher

$$M = -\frac{2\pi^2 \Lambda}{c^2} A. \quad (9)$$

Die Konstante Λ kann man nun mit Hilfe der NEWTONSchen Himmelsmechanik bestimmen². Läßt man nämlich im NEWTONSchen Vakuum eine homogene Massenkugel vom Radius R und der Gesamtmasse M derart expandieren, daß sie im Unendlichen zum Stillstand kommt, so verändert sie sich genau nach der Gleichung

$$R^3 = \frac{9CM}{2} t^2, \quad (10)$$

wobei C die NEWTONSche Gravitationskonstante ist. Die Lösung (10) stimmt bis auf die Konstanten genau mit (5) überein. Vergleicht man also die beiden Lösungen unter der Voraussetzung gleicher Masse und

² Vgl. meine Abhandlung „Über die Gravitation kontinuierlich ausgebreiteter Massen“ [Comm. Math. Helv. **24**, 46—83 (1950)], woselbst die erforderlichen Hilfsmittel zu finden sind, insbesondere in § 5.

und gleichen Volumens, so erhält man zu (9) die Bedingung

$$2\pi^2 L^3 = \frac{4\pi}{3} R^3. \quad (11)$$

Die Auswertung von (11) und (9) liefert

$$1 = \frac{3}{\kappa}. \quad (12)$$

wo κ die EINSTEINSche Gravitationskonstante bedeutet. Aus (9) erhalten wir daher

$$M = \frac{6\pi^2}{\kappa c^2} A. \quad (13)$$

Genau dieselbe Lösung behandelt M. v. LAUE in der neuesten Auflage seines Lehrbuchs „Die Relativitätstheorie“³. Für weitere Schlußfolgerungen und Literaturangaben sei daher der Leser auf dieses Werk verwiesen.

Die geschilderte Lösung habe ich an anderer Stelle als „Stagnation“ bezeichnet⁴. Ich will sie von nun an im Gegensatz zur Lösung im nächsten Paragraphen „Schwache Expansion“ nennen.

§ 6. Starke Expansion.

Wir betrachten jetzt die bedingte Variation im Sinne von § 2, (4)

$$\delta \int (\mathfrak{M} + A_0 \psi) dx = 0 \quad (1)$$

mit demselben \mathfrak{M} wie in § 6:

$$\mathfrak{M} \equiv A L L'^2 \sin^2 \Theta \sin \vartheta. \quad (2)$$

Setzen wir abkürzend

$$\lambda = \frac{A_0}{A}, \quad (3)$$

so liefern die EULERSchen Differentialgleichungen

$$(2LL')' - (L'^2 + 3\lambda L^2) = 0. \quad (4)$$

Ein erstes Integral lautet

$$L'^2 = \lambda L^2 + \frac{C}{L}. \quad (5)$$

Das zweite Integral gabelt sich in drei Fällen, die wir in folgender Tabelle zusammenstellen:

1.	$\lambda < 0; \quad C > 0$	$\lambda = \frac{4}{9} \nu^2; \quad C = \lambda A^3; \quad L = A \sin^{\frac{2}{3}}(\nu x_0)$	(6 ₁)
2.	$\lambda > 0; \quad C < 0$	$\lambda = \frac{4}{9} \nu^2; \quad C = -\lambda A^3; \quad L = A \cos^{\frac{2}{3}}(\nu x_0)$	(6 ₂)
3.	$\lambda < 0; \quad C < 0$	$\lambda = -\frac{4}{9} \nu^2; \quad C = -\lambda A^3; \quad L = A \sin^{\frac{2}{3}}(\nu x_0)$	(6 ₃)

³ Bd. II. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1953. Vgl. insbesondere § 51 d und § 52 f.

⁴ l. c. (2), S. 59.

Als Energietensordichte findet man jetzt

$$\mathfrak{T}^{0,0} = (-\Lambda L L'^2 + \Lambda_0 L^3) \sin^2 \Theta \sin \vartheta, \quad (7)$$

was wegen (5) und (3) zu

$$\mathfrak{T}^{0,0} = \mp \Lambda_0 A^3 \sin^2 \Theta \sin \vartheta \quad (8)$$

führt. Als Totalmasse finden wir daher in allen drei Fällen

$$M = \mp \Lambda_0 \frac{2\pi^2 A^3}{c^2}. \quad (9)$$

In einer zweiten Tabelle stellen wir nun folgende Größen für die verschiedenen Fälle zusammen:

Das Totalvolumen

$$V = 2\pi^2 L^3. \quad (10)$$

Die Massendichte

$$\mu = \frac{M}{V} = \mp \frac{\Lambda_0 A^3}{c^2 L^3}. \quad (11)$$

Die HUBBLESche Zahl

$$k = L'/L. \quad (12)$$

Es ergibt sich folgende Tabelle:

	V	μ	k	
1.	$2\pi^2 A^3 \mathfrak{S} \sin^2(\nu x_0)$	$\frac{-\Lambda_0}{c^2 \mathfrak{S} \sin^2(\nu x_0)}$	$\frac{2}{3} \nu \mathfrak{C} \operatorname{otg}(\nu x_0)$	(13 ₁)
2.	$2\pi^2 A^3 \mathfrak{C} \operatorname{otg}^2(\nu x_0)$	$\frac{+\Lambda_0}{c^2 \mathfrak{C} \operatorname{otg}^2(\nu x_0)}$	$\frac{2}{3} \nu \mathfrak{I} g(\nu x_0)$	(13 ₂)
3.	$2\pi^2 A^3 \sin^2(\nu x_0)$	$\frac{+\Lambda}{c^2 \sin^2(\nu x_0)}$	$\frac{2}{3} \nu \cot g(\nu x_0)$	(13 ₃)

Wir gelangen nun ohne Schwierigkeit zu folgenden Feststellungen:

Im ersten Falle liegt eine monotone Welt erster Art vor, die für $x_0 \rightarrow +\infty$ asymptotisch in eine DE SITTER-Welt übergeht.

Im zweiten Falle liegt eine Welt ohne singuläre Phase vor, die für $x_0 \rightarrow +\infty$ und für $x_0 \rightarrow -\infty$ in eine DE SITTER-Welt übergeht.

Im dritten Fall liegt eine sog. periodische Welt vor. Sie entspricht qualitativ der FRIEDMAN-EINSTEINSchen Lösung ohne kosmologische Konstante⁵.

Zur Bestimmung der Konstanten ν eignet sich der dritte Fall am besten, weil er der NEWTONSchen Himmelsmechanik am nächsten liegt⁶. Läßt man nämlich im NEWTONSchen Vakuum eine homogene Massen-

⁵ Vgl. M. v. LAUE, l. c. 3), § 51 d.

⁶ Für die erforderlichen Rechnungen vgl. l. c. (2).

kugel so expandieren, daß sie zur Zeit $t=0$ mit minimaler Dichte μ_0 zur Ruhe kommt, so ist die zu ihrer Kontraktion auf die Dichte $\mu > \mu_0$ erforderliche Zeit gegeben durch die Formel

$$t = \frac{1}{2\sqrt{6\pi C\mu_0}} \int_1^s \frac{ds}{s^{\frac{3}{2}} \sqrt{s^{\frac{3}{2}} - 1}}, \quad (14)$$

wobei die Variable s die relative Dichte

$$s = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (15)$$

und C die NEWTONSche Gravitationskonstante bedeutet.

Für dieselbe Zeit findet man aber in unserem dritten Falle mit Rücksicht auf

$$\mu_0 = + \frac{A_0}{c^2} \quad (16)$$

aus (13₃) die Formel

$$t = \frac{1}{\nu c} \cdot \text{Arc cos } \frac{1}{\sqrt{s}} = \frac{1}{2\nu c} \int_1^s \frac{ds}{s \sqrt{s-1}}. \quad (17)$$

Sorgt man nun dafür, daß an der Stelle $s=1$ die Entwicklungen von (14) und (17) nach $s-1$ im ersten Glied übereinstimmen, so erhält man die Bedingung

$$2\nu = \frac{2\sqrt{2\pi C\mu_0}}{c} = c\sqrt{\kappa\mu_0}, \quad (18)$$

wo also κ die EINSTEINSche Gravitationskonstante ist.

Verlegen wir weiter den Anfangspunkt der Zeitmessung durch die Substitution

$$\nu x_0 \rightarrow \frac{\pi}{2} + \nu x_0 \quad (19)$$

in die Phase maximaler Expansion, so erhalten wir aus (13₃) für μ und k die Formeln

$$\mu = \frac{\mu_0}{\cos^2(\nu x_0)}; \quad k = -\frac{2}{3} \nu \operatorname{tg}(\nu x_0). \quad (20)$$

Wir haben also in (18) und (20) drei Gleichungen, um aus den beobachtbaren Größen κ , μ und k die Unbekannten ν , μ_0 und x_0 zu bestimmen.

Die Auflösung liefert

$$2\nu = \sqrt{\kappa c^2 \mu - 9k^2}, \quad (21a)$$

$$\mu_0 = \frac{4\nu^2}{\kappa c^2}, \quad (21b)$$

$$x_0 = -\frac{1}{\nu} \operatorname{Arc tg} \left(\frac{3k}{2\nu} \right). \quad (21c)$$

Zur numerischen Bestimmung verwenden wir die Werte

$$c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm sec}^{-1}, \quad (22a)$$

$$\kappa = 2 \cdot 10^{-48} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^2, \quad (22b)$$

$$\mu = 6,6 \cdot 10^{-28} \text{ g cm}^{-3}, \quad (22c)$$

$$k = 3,15 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^{-1}. \quad (22d)$$

Man beachte, daß in (22d) nach dem Vorgange von BEHR die Hälfte der HUBBLE-Zahl eingesetzt ist. Die Auswertung liefert

$$2\nu = 5,5 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^{-1}, \quad (23a)$$

$$\mu_0 = 1,7 \cdot 10^{-28} \text{ g cm}^{-3}, \quad (23b)$$

$$x_0 = -1,9 \cdot 10^{27} \text{ cm}. \quad (23c)$$

Als „Weltalter“ erhalten wir demnach

$$t = \frac{\pi}{2\nu c} + \frac{x_0}{c} = 1,3 \cdot 10^{17} \text{ sec} = 4,1 \cdot 10^9 \text{ Jahre}. \quad (24)$$

Als „Totalzeit“ ergibt sich

$$T = \frac{\pi}{\nu c} = 11,5 \cdot 10^9 \text{ Jahre}.$$

Nach diesem Modell hätte also die Welt heute $1/3$ ihrer Totalzeit durchlaufen.

Äußerst merkwürdig ist folgender Umstand. Verwendet man an Stelle von (22d) den doppelten, also den HUBBLESchen Wert, so wird ν imaginär. Zusammen mit den beiden singulären Phasen haben wir hier vielleicht ein Symptom dafür, daß der zweite Fall besondere Beachtung verdient.

Der zweite Fall kann aus dem dritten dadurch hergeleitet werden, daß man κ durch $-\kappa$ ersetzt. Da dabei nach (6) gleichzeitig ν^2 in $-\nu^2$ übergeht, bleibt die Formel (18) ungeändert. An Stelle von (20) tritt jetzt wegen (13₂) und (16)

$$\mu = \frac{\mu_0}{\mathfrak{G}_0^2(\nu x_0)}; \quad k = \frac{2}{3} \nu \mathfrak{Tg}(\nu x_0). \quad (26)$$

Die Auflösung von (18) und (20) schließlich liefert an Stelle von (21)

$$2\nu = \sqrt{\kappa c^2 \mu + 9k^2}, \quad (27a)$$

$$\mu_0 = \frac{4\nu^2}{\kappa c^2}, \quad (27b)$$

$$x_0 = \frac{1}{\nu} \text{Lg} \left| \frac{2\nu + 3k}{2\nu - 3k} \right|. \quad (27c)$$

Die Auswertung ergibt

$$2\nu = 1,45 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^{-1}, \quad (28a)$$

$$\mu_0 = 1,2 \cdot 10^{-27} \text{ g cm}^{-3}, \quad (28b)$$

$$x_0 = 2,2 \cdot 10^{27} \text{ cm}. \quad (28c)$$

Die Zeit

$$t = \frac{x_0}{c} = 7,3 \cdot 10^{16} \text{ sec} = 2,3 \cdot 10^9 \text{ Jahre} \quad (29)$$

gibt den Abstand von der Zentralphase maximaler Verdichtung und könnte daher als „Zentralalter“ bezeichnet werden.

Ohne die Analyse weiterer Detailprobleme ist wohl keine Entscheidung zwischen dem zweiten und dem dritten Fall möglich. Aus dem Umstande allein, daß im zweiten Fall ein negatives κ eingeführt wurde, kann wohl kaum ein Einwand erhoben werden. Eine Art „Antigravitation“ ist ja in jedem Falle unvermeidlich. Die Frage geht nur noch darum, ob dieselbe wie im dritten Falle in eine singuläre Phase verlegt oder wie im zweiten Falle kontinuierlich über die Zeit verteilt werden muß.

Den ersten Fall lasse ich auf der Seite, da er mir vorderhand weniger Interesse zu bieten scheint, als die beiden andern.

Bern, Mathematisches Seminar der Universität.

Vorschlag zur Deutung der längstwelligeren Ultrarotemission der Quecksilberhochdruckentladung.

Von

FRITZ RÖSSLER.

Mit 4 Figuren im Text.

(Eingegangen am 14. Mai 1954.)

In Anlehnung an früher entwickelte Auffassungen von der Entstehung der kontinuierlichen Strahlung der Quecksilberhochdruckentladung wird deren längstwellige Ultrarotstrahlung als Quasimolekülstrahlung gedeutet. Eine solche Auffassung gestattet, die beobachteten Eigenschaften dieser Strahlung zwanglos zu erklären. Es werden besprochen: die Druckabhängigkeit, die Querverteilung, die Welligkeit, die spektrale Verteilung, die Absorption und die Beobachtung, daß Zn, Cd-Entladungen die gleiche längstwellig ultrarote Strahlung wie Hg (Hochdruckentladung) zeigen, Tl und S dagegen nicht.

Seit RUBENS die längstwellige Strahlung der Quecksilberhochdruckentladung (bis 300μ) fand, sind zahlreiche Messungen an dieser Strahlung ausgeführt worden, die dann größtenteils von Deutungsversuchen begleitet wurden. Eine historische Darstellung ist kürzlich von HETTER [1] gegeben worden.

Spektrale Verteilung.

Eine wesentliche Rolle in den Diskussionen spielte dabei die Frage, ob eine beobachtete Struktur in der gemessenen Verteilung dem Emissionsprozeß selbst zuzuschreiben, oder lediglich durch die Art der Messung bedingt sei. DAHLKE [2] konnte eine Entscheidung dadurch herbeiführen, daß er außer der Quecksilberstrahlung auch diejenige von Quarz und Glas spektral ausmaß und stets eine Struktur der spektralen Verteilung bei den gleichen Wellenlängen fand. Schließlich konnte er wahrscheinlich machen, daß in den betreffenden Bereichen der Wasserdampf der Luft erheblich absorbierte. Seine Messungen lassen darüber hinaus aber noch konkretere Aussagen zu. Unabhängig von einer genaueren Kenntnis der Absorption läßt sich nämlich aus den Meßkurven von DAHLKE eine spektrale Verteilung ableiten, die den Vorzug hat, daß sie die Dispersionseigenschaften des Gitters und die Absorption eventueller Filter und der Luft mit ihren Bestandteilen nicht mehr enthält. In seiner Fig. 3 gibt er die Meßergebnisse für das UV-Standard, in seiner Fig. 1 diejenigen für glühendes Supremaxglas wieder. Weiter sieht er

die Strahlung dieses Glasrohres als schwarz an¹. Glücklicherweise ist die schwarze Strahlung $E_{\lambda T} = \frac{2c k T}{\lambda^4}$ in dem Relativwert ihrer spektralen Verteilung in dem betrachteten Wellenlängenbereich unabhängig von der Temperatur, die nur als zusätzlicher Faktor eingeht. Auf diese Weise kann das Glasrohr genau wie sonst eine Bandlampe zur energetischen Eichung der Meßanordnung (Gitter + Luftweg + Thermoelement) dienen. Bildet man das Verhältnis der Ordinaten in seiner Fig. 3 zu denen in Fig. 1 und dividiert durch λ^4 , so erhält man direkt die relative spektrale Verteilung des Strahlers. Das Ergebnis ist in Fig. 8 einer früheren Arbeit [3] wiedergegeben worden. Man erkennt deutlich die Quecksilberstrahlung, sie wird aber noch stark durch die Quarzstrahlung und durch die Absorption in der Quarzwand gestört.

Es ist daher notwendig, vor der eben angegebenen Auswertung die Strahlungsdaten des UV-Standards in Fig. 3 [2] um die Strahlung des Quarzrohres zu vermindern, die getrennt von DAHLKE gemessen und in dessen Fig. 2 wiedergegeben worden ist. Ist das geschehen, so muß die Absorption der Quecksilberstrahlung durch die 1 mm dicke Quarzwand der Lampe eliminiert werden. Die Quarzdurchlässigkeit als Funktion der Wellenlänge ist durch die Messungen von KOCH [4] bekannt. Es läßt sich also damit die Strahlung des Quecksilbers im Innern der Lampe berechnen, entsprechend wie eben mit der Glasstrahlung ins Verhältnis setzen und ihre wahre spektrale Verteilung angeben. In unserer Fig. 1 ist das Ergebnis als Kurve *a* dargestellt. Charakteristisch ist eine bandenartige Form der Verteilung. Inwieweit natürlich die Genauigkeit der Messungen genügt, um den Kurvenverlauf besonders im kurzwelligen Bereich als ausreichend gesichert anzusehen, muß offenbleiben².

Gegen die hier mitgeteilte Auswertung lassen sich besonders zwei Einwände erheben, von denen der zweite aber bei der Auswertung

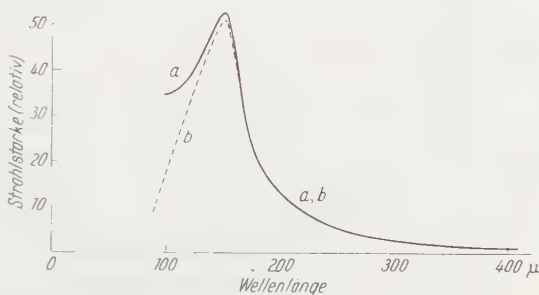


Fig. 1. Spektrale Verteilung der längstwelligen Ultrarotstrahlung des UV-Standards (abgeleitet aus den Messungen von W. DAHLKE und B. KOCH). *a* Quarzstrahlung direkt berücksichtigt; *b* Quarzstrahlung angepaßt an Gesamtstrahlungsmessungen.

¹ Falls das Emissionsvermögen nicht vollständig 1 ist, so ist es doch wenigstens unabhängig von der Wellenlänge.

² Diese Bemerkung gilt für einen großen Teil der hier besprochenen experimentellen Ergebnisse. Man kann da nur auf zukünftige Messungen hoffen.

berücksichtigt werden kann. Es ist einmal nicht bekannt, ob kalter, der bei den Messungen von KOCH benutzt wurde, und warmer Sinterquarz die gleichen Durchlässigkeiten besitzen. Weiter ist die Quarzstrahlung, die von der Strahlung des UV-Standards in Abzug gebracht werden muß, temperaturabhängig, da jetzt nicht mehr die Kenntnis des relativen Ganges mit der Wellenlänge genügt, sondern der absolute Wert bekannt sein muß. Oben sind die Ordinaten der Fig. 2 von DAHLKE direkt in Abzug gebracht worden. Man kann aber auch so vorgehen, die Ordinaten der Fig. 2 zunächst so weit zu erhöhen, daß die Gesamtstrahlungen (Flächen seiner Fig. 3 bzw. 2) mit den Ergebnissen der ebenfalls von DAHLKE [5] ausgeführten Abschaltmessungen am UV-Standard übereinstimmen (Strahlung: $\frac{\text{Hg}}{\text{Quarz}} = \frac{51}{13}$). Tut man das, dann erhält man die in unserer Fig. 1 gestrichelt eingetragene Verteilung *b*, die noch stärker als die frühere den „Bandencharakter“ zum Ausdruck kommen läßt. Eine besser gesicherte Festlegung der spektralen Verteilung können wohl erst Messungen bringen, die an Quarz bei einer Temperatur von 550° C ausgeführt worden sind. Das ist die Temperatur [6], wie sie beim Betrieb des UV-Standards sich einstellt. Von besonderem Interesse, weil für die Deutung charakteristisch, ist dann der Verlauf auf der kurzwelligen Seite des Spektrums.

Deutung der Ultrarotstrahlung.

Der bandenartige Verlauf, im besonderen der Abfall der spektralen Verteilung nach kürzeren Wellenlängen ($\lambda < 150 \mu$), war der Anlaß, das längstwellige Spektrum in ähnlicher Weise mit Hilfe von „Quasimolekülen“ [7] zu deuten, wie es für die kontinuierliche Strahlung im ultravioletten, sichtbaren und nahen ultraroten Bereich bereits geschehen ist [8]. Die später noch zu besprechende Querverteilung der Strahlung und die größere Häufigkeit [9] des Quasimoleküls I führten dazu, den Übergang von dem III_u -Niveau von $6^1S_0 + 6^1P_1$ ausgehen zu lassen. Er ist mit κ bezeichnet worden. Fig. 2 der vorliegenden Arbeit bringt noch einmal den Potentialkurvenverlauf, wie er mutmaßlich sein könnte. Dabei ist der Übergang zur $6^1S_0 + 6^3P_2$ -Potentialkurve lediglich als Beispiel zur Verdeutlichung eingezeichnet worden. Es wären aber in gleicher Weise Übergänge nach $6^1S_0 + 6^3P_1$ bzw. $6^1S_0 + 6^3P_0$ denkbar. Welcher Übergang der maßgebende ist, kann nicht entschieden werden. Ebenso wenig kann es zur Zeit geklärt werden, ob die beiden in Frage kommenden Potentialkurven einander schneiden oder nur sehr nahe aneinander vorbeigehen. Für den jetzigen Stand der Diskussion sind diese Einzelheiten aber kaum von Bedeutung.

Wegen des erst thermisch erreichbaren, oberhalb der Dissoziationsenergie gelegenen (Aktivierungsenergie!) Bereiches einer schwachen

Bindung, die als Ausgangsniveau (Quasimolekül) dient, ist es sofort verständlich, daß eine Quecksilberniederdruckentladung die längstwellige Ultrarotstrahlung nicht liefern kann. KOCH [4] hat vielmehr beobachtet, daß erst im Augenblick des Einschnürens die Strahlung emittiert wird und daß sie aus dem Zentrum der Entladung kommt. Es wird sich jetzt im weiteren um den Versuch handeln, alle bekannten Eigenschaften dieser Strahlung aus der geschilderten Vorstellung heraus zu deuten. Dabei werden wir uns vorwiegend mit den Messungen am UV-Standard befassen.

Absorption der Strahlung.

Daraus, daß der κ -Übergang auf einer zu einem $6^1S_0 + 6^3P_2$ -Niveau mit verhältnismäßig geringer Anregungsspannung gehörenden Potentialkurve endet, ist es zu verstehen, daß die Eigenabsorption der ultraroten Strahlung nennenswert ist und daß besetzte metastabile Quecksilberniveaus, wie sie 6^3P_2 und 6^3P_0 darstellen, eine erhöhte Absorption bedingen, was KROEBEL [10] experimentell nachgewiesen hat. Dabei genügt als absorbierendes Medium sogar nachleuchtender Quecksilberdampf ohne jedes angelegte Feld. Die Absorption macht etwa 70% aus und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie für die Linien im sichtbaren Gebiet (z. B. 4358 Å) II' , so daß es berechtigt erscheint, die hier betrachtete längstwellige ultrarote Strahlung mit sichtbarer Strahlung zu vergleichen, wie es bei der Querverteilung geschehen wird.

Es sei bereits hier darauf hingewiesen, daß diese Ausnahmestellung der Niveaus 6^3P_0 und 6^3P_2 hinsichtlich der Absorption von einer Deutung der Ultrarotstrahlung als durch Bremstrahlung bedingt, auf die wir noch zu sprechen kommen werden, nicht erklärt werden kann. Das gleiche gilt von der Höhe der Absorption.

Druckabhängigkeit.

Mit steigendem Druck nimmt die Strahlung von Quasimolekül II zu, während diejenige von I schwach abnimmt. Das erkennt man sofort

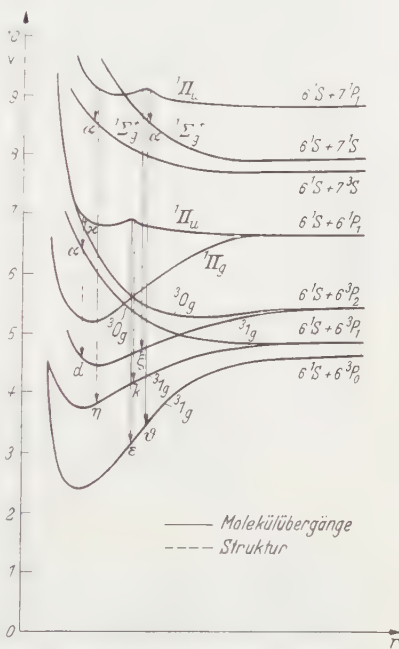


Fig. 2. Einordnung der Strahlung in das Potentialkurvenschema des Quecksilbernukleus.

darán, daß S_{QI} in Gl. (19) von Arbeit II nur innerhalb der äußersten Grenzen $0,18(L-A)$ und $0,1(L-A) \frac{W}{\text{cm}}$ liegen kann. Fig. 3 dieser Arbeit zeigt den gesamten Verlauf, wie er sich nach Gl. (19) ergibt. Dabei ist m/d^2 dem Druck in der Weise proportional, daß der Wert 1 mg/cm^3 angenähert 1 Atm entspricht. Mit steigender Leistung nimmt die Temperatur der Entladung zu, so daß der obere Teil der Abstoßungskurve von $6^1S_0 + 6^3P_2$ stärker besetzt wird und die Absorption anwächst. So ist es schließlich verständlich, daß DAHLKE [5] eine maximale Ausstrahlung der längstwelligen Ultra-

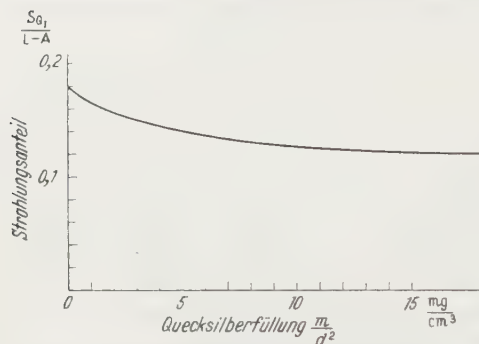


Fig 3. Druckabhängigkeit des Strahlungsanteils von Quasimolekül I.

rotstrahlung von Quecksilberlampen bei einem Druck von etwa 1 Atm beobachtet, welcher Bedingung das UV-Standardrecht nahe kommt¹. Ob außerdem noch eine unsymmetrische Druckverbreiterung des Ausgangsniveaus, die eine spektrale Verlagerung der Emission bedingen könnte, eine Rolle spielt, muß dahingestellt bleiben.

Querverteilung.

DAHLKE [5] hat auch die Verteilung der UR-Strahlung über den Querschnitt gemessen. Es handelt sich dabei wegen der geringen Ausschläge um recht schwierige und deswegen auch ungenaue Messungen. Zum Vergleich ist auch im sichtbaren Gebiet gemessen worden. Leider sind dabei nicht einzelne Wellenlängen herausgegriffen worden, so daß nicht direkt das Verfahren zur Bestimmung der Anregungsspannung mittels einer Eichgeraden Anwendung finden kann, das mich in früheren Arbeiten [12], [13] zur Anregungsspannung von 8,6 V für das Kontinuum im sichtbaren Bereich geführt hatte.

Das folgende behelfsmäßige Verfahren führt aber dann doch noch zum Ziel. Der Halbwertsbreite im sichtbaren Bereich wird eine mittlere Anregungsspannung nach ELENBAAS [14] von rund 8 V zugeordnet. Als weitere Punkte können zur Konstruktion der Eichkurve dann nur die zwei Grenzfälle verwandt werden. Für eine Strahlung der Anregungsspannung Null würde das gesamte Rohr gleichmäßig leuchten, die Halbwertsbreite würde also unendlich sein. Und entsprechend würde für die Anregungsspannung unendlich die Halbwertsbreite Null sein.

¹ Die gleiche Eigenschaft kann man auch bei der Struktur im sichtbaren Gebiet feststellen, die in diesem Druckbereich ihre deutlichste Ausprägung erfährt [8].

Diese drei Punkte definieren einen Hyperbelast ($xy=32$) als Eichkurve *B* (Fig. 4). Für die gemessene Halbwertsbreite der längstwelligsten ultraroten Strahlung kann also jetzt die unbekannte Anregungsspannung abgelesen werden.

Wegen der verwandten erheblichen Spaltbreite, und weil er die Quarzstrahlung nicht in Abzug gebracht hat, findet DAHLKE selbst außerhalb der geometrischen Dimensionen noch Strahlung. Bei der Messung im sichtbaren Gebiet (Fig. 7 von DAHLKE [2]) wurde seine Kurve daher nur bis zur Wand benutzt, infolgedessen die Halbwertsbreite in der Höhe 8 zu 4 mm abgelesen. Entsprechend wurde für das

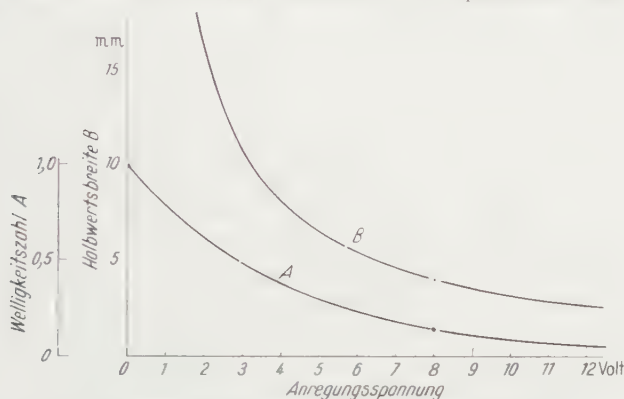


Fig. 4. Eichkurve für Wellenlänge *A* bzw. Halbwertsbreite *B*.

ultrarote Gebiet verfahren. Die Halbwertsbreite wurde hier in der Höhe 14 zu 7,5 mm gefunden (Fig. 6 von DAHLKE [2]). Aus der Eichkurve ergibt sich damit eine Anregungsspannung der ultraroten Strahlung von 4,5 V, ein Wert, der bei der nur behelfsmäßigen Eichung und Bestimmung der Halbwertsbreite ausreichend zu der vorgeschlagenen Deutung mit einer Anregungsspannung von 6,7 V paßt. Auf keinen Fall ist er mit einer Deutung der Strahlung als durch Bremsstrahlung hervorgerufen verträglich, auf die wir noch zu sprechen kommen werden. Eine solche Deutung verlangt die Ionisierungsspannung als Anregungsspannung. Eine wesentlich unterschiedliche Absorption von sichtbarer und UR-Strahlung kann dagegen unsere Halbwertsbreiten kaum beeinflußt haben, da 4358 Å und UR-Strahlung beide zu etwa 70% absorbiert werden, was bereits hervorgehoben wurde.

Es sei noch ein Wort darüber gesagt, daß dieses Mal eine Kurve zur Eichung benutzt worden ist, während sich früher [12], [13] eine Gerade ergeben hatte. Das hängt damit zusammen, daß früher als äußerste Anregungsspannungen 8,8 bzw. 7,7 V zur Eichung verwandt wurden und die unbekannte Anregungsspannung mit 8,6 V dazwischen lag, also

interpoliert wurde. Dieser nur verhältnismäßig schmale Bereich hatte eine Gerade (Tangente an unsere jetzige Kurve) ergeben, die bei den jetzt hier betrachteten Grenzfällen sicher nicht mehr gültig sein kann. Der Wert für das UR-Kontinuum müßte auf jeden Fall erheblich extrapoliert werden, so daß die Verwendung einer Kurve von vornherein vorzuziehen ist.

Auch in diesem Falle ist eine Wiederholung der Messungen unter sofortigem Abzug der Quarzstrahlung wünschenswert.

Welligkeit.

Während die Querverteilung der Strahlung die räumliche Variation der Temperatur und deren Einfluß auf die Strahlung untersucht, wird bei der Beobachtung der Welligkeit die zeitliche Variation der Temperatur herangezogen¹. Man kann sie in gleicher Weise zur Bestimmung der unbekannten Anregungsspannung des Kontinuums benutzen wie die Querverteilung. Im sichtbaren Gebiet hatte sich gezeigt [13], daß wie zu erwarten, beide Verfahren zur gleichen Anregungsspannung führen. Seit die interessanten Messungen von SÄUFFERER [15] vorliegen, kann auch für den ultraroten Bereich die Bestimmung der Anregungsspannung in ähnlicher Weise wie im vorigen Abschnitt durchgeführt werden. Leider wiederholt es sich auch hier, daß die Welligkeit nur für das sichtbare Gebiet im gesamten und nicht für einzelne Wellenlängen bestimmt worden ist. Es läßt sich daher auch hier keine Eichgerade zeichnen und wir müssen wieder die Grenzfälle zu Hilfe nehmen. Als charakteristische Welligkeitszahl wählen wir das Verhältnis von Minimalwert zu Maximalwert der Strahlung im Verlaufe einer Periode. Für Null Volt Anregungsspannung wird die Welligkeitszahl zu 1 und für unendlich Volt zu Null. Für das sichtbare Gebiet mit 8 V Anregungsspannung ist die Welligkeitszahl von SÄUFFERER zu $1:7 = 0,14$ gemessen worden. Durch die drei Punkte ist eine e -Funktion ($y = e^{-0,25x}$) eindeutig definiert, die wir wieder in Ermangelung besserer Kenntnis als Eichkurve verwenden wollen. In Fig. 4 ist sie als Kurve A eingezeichnet. Zur Welligkeitszahl $1:2,9 = 0,35$ der UR-Strahlung allein (nach Abzug der Quarzstrahlung) gehört dann eine Anregungsspannung von rund 4,5 V in guter Übereinstimmung mit dem aus der Querverteilung erschlossenen Wert. Die dort gezogenen Folgerungen können also direkt auf diesen Fall übertragen werden.

Die Phasenverschiebung von Maximum bzw. Minimum der Strahlung gegenüber der elektrischen Leistungsaufnahme hatte sich bei

¹ Eine zweite Möglichkeit zur zeitlichen Variation der Temperatur ist durch Messungen während des Anlaufvorganges gegeben. Allerdings überlagern sich in einem solchen Falle auch noch Änderungen des Quecksilberdampfdruckes. Messungen liegen nicht vor.

SÄUFFERER für Licht kleiner als für UR ergeben. Hierzu sei nur die Vermutung geäußert, daß dieses Ergebnis damit zusammenhängen könnte, daß die Quasimoleküle wegen ihres Bildungsmechanismus, auf den am Schluß der Arbeit noch eingegangen wird, möglicherweise als nicht im thermischen Gleichgewicht befindlich anzusehen sind.

Deutung der Ultrarotstrahlung nach HETTNER.

HETTNER [1] hat kürzlich die Hypothese vertreten, daß die längstwellig ultrarote Strahlung als Bremsstrahlung von Elektronen im Felde positiver Ionen aufzufassen sei. Er hat damit die seinerzeit von UNSÖLD [16] zunächst auf den sichtbaren Bereich angewandten Betrachtungen auf das UR-Gebiet übertragen. Die für alle Spektralbereiche gültigen UNSÖLDschen Berechnungen des kontinuierlichen Absorptionskoeffizienten bilden seinen Ausgangspunkt. Während im sichtbaren Gebiet die kontinuierlich-diskreten Übergänge (Rekombination) bzw. diejenigen der verbreiterten Linien hauptsächlich zum Absorptionskoeffizienten beitragen, sind es im längstwellig ultraroten Bereich vorwiegend die kontinuierlich-kontinuierlichen Übergänge (Bremsstrahlung). Die Temperaturabhängigkeit der Strahlung ist in allen diesen Fällen im wesentlichen durch die Ionisierungsspannung gegeben. Nun hat, wie bereits in Arbeit I, II erwähnt wurde, ELENBAAS [14] den Nachweis geführt, daß für das sichtbare Gebiet außer der Rekombinationsstrahlung auch noch die Quasimoleküle zur Emission des Kontinuums beitragen. Man wird daher auch im ultraroten Gebiet eine solche Überlagerung beider Prozesse erwarten können. Lediglich tritt an die Stelle der Rekombinationsstrahlung die Bremsstrahlung. Diese Auffassung wurde bereits der Fig. 4 von Arbeit II zugrunde gelegt¹. Charakteristisch ist für die Bremsstrahlung der monotone Abfall der Strahlungsintensität von kurzen nach langen Wellenlängen, wie ihn HETTNER berechnet hat. Demgegenüber besitzt die Quasimolekülstrahlung eine bandenartige Verteilung mit einem ausgeprägten Maximalwert. Wie unsere Fig. 1 zeigt, spricht die gemessene spektrale Verteilung wegen ihres starken Abfalles nach kurzen Wellenlängen für die Auffassung der Quasimoleküle als hauptsächliche Ursache der Emission. Darauf wurde bereits hingewiesen.

Vergleich mit anderen Entladungen.

Der durch Bremsstrahlung bedingte Untergrund ist nach der UNSÖLDschen Rechnung, die ja für alle Atome gültig ist, mehr oder

¹ Wie bereits in Arbeit II betont wurde, kann über die anteilmäßige Beteiligung beider Strahlungen im längstwellig ultraroten Gebiet quantitativ nichts ausgesagt werden. Die Darstellung in der dortigen Fig. 4 dient nur zur Veranschaulichung. Wegen der Auftragung als Funktion der Frequenz bildet diese Figur übrigens eine Ergänzung zu Kurve *a* von Fig. 1 dieser Arbeit.

weniger stark allen Entladungen eigen. Dagegen ist die erhebliche Intensität im UR, die gerade die Quecksilber-Hochdruckentladung vor anderen Entladungen auszeichnet, spezifisch durch die Quasimoleküle bedingt. Da die Mannigfaltigkeit der beobachteten Kontinua und damit der Potentialkurven für die Metalle der zweiten Nebengruppe des periodischen Systems, also von Zn, Cd und Hg so ähnlich ist, daß FINKELNBURG sie in seinem Buche [17] in einer gemeinsamen Tabelle darstellen konnte, sollte man erwarten, daß auch bei Zn und Cd Potentialkurven mit stabilem Zustand oberhalb der Dissoziationsenergie und damit ebenfalls Quasimoleküle auftreten sollten¹. Von DAHLKE [2] ist nun tatsächlich bei Zn und Cd genau wie bei Hg eine längstwellige Ultrarotstrahlung beobachtet worden, während er bei S und Tl keine gefunden hat. Diese Feststellung spricht also auch für die Auffassung der Quasimoleküle als Ursache für die UR-Strahlung.

Bildung von Quasimolekülen.

Zur Bildung von Quasimolekülen tragen, wie bereits früher [13] ausgeführt worden ist, nur diejenigen Atome der gesamten MAXWELL-Verteilung bei, deren Energie gerade der „Aktivierungsenergie“ der Quasimoleküle entspricht. Der günstigste Fall ist dann gegeben, wenn Aktivierungsenergie und maximale Energie der MAXWELL-Verteilung annähernd denselben Wert besitzen. Es werden gewissermaßen die Teilchen passender Energie aufgefädelt. Wegen dieses Bildungsprozesses der Quasimoleküle auf dem Wege über Einzelstöße ist es verständlich, daß wir Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht beobachten, die sich aus Absorptionsmessungen am sichtbaren Kontinuum ergeben haben [11] und für das UR aus den besprochenen Phasenverschiebungen wahrscheinlich gemacht werden können.

Daß die Anregung der Ultrarotstrahlung auf dem Wege über die Quasimoleküle so viel intensiver als die rein thermische Anregung erfolgt, ist wohl dadurch zu verstehen, daß die Stoßzahl für Teilchen mit einer Energie E_m , die in der Nähe des Maximums einer MAXWELL-Verteilung liegt, erheblich größer als für die Teilchen mit einer Energie E_0 in der Nähe des Nullpunktes ist. Das zeigt die folgende Abschätzung:

Rechnet man mit einer MAXWELL-Verteilung der kinetischen Energie der Relativbewegung in der Form:

$$\frac{dn}{n} \sim E \cdot e^{-\frac{E}{E_{\max}}} \cdot dE,$$

¹ Die für die Quasimoleküle so wichtige Potentialkurve mit stabilem Zustand oberhalb der Dissoziationsenergie ist zum ersten Male sogar beim Cd [CRAM, W.: Phys. Rev. 46, 205 (1934)] beobachtet worden.

so wird wegen der genannten Eigenschaften von $E_m \approx E_{\max}$ bzw. $E_0 \approx E_{\max}$ das Verhältnis der Besetzungs- und damit der Stoßzahlen:

$$\frac{dn_m}{dn_0} = \frac{e^{E_m/kT}}{e^{E_0/kT}} = \frac{2}{\lambda} \frac{e}{hc} \approx \frac{T\lambda}{2c_2}.$$

Mit $T = 6000^\circ \text{ K}$, $\lambda = 0,03 \text{ cm}$, $c_2 = 1,43 \text{ cm} \cdot \text{K}^\circ$, der zweiten Konstanten des PLANCKSchen Strahlungsgesetzes, wird $\frac{dn_m}{dn_0} \approx 60$.

Prinzipiell ist es denkbar, daß der eben geschilderte Prozeß auch in anderen Fällen eine Rolle spielt. Dabei könnte es sogar zur Emission anderer Wellenlängen kommen, da diese nur von der gegenseitigen Lage der Potentialkurven abhängig ist.

Literatur.

[1] HETTNER, G.: Z. Physik **131**, 385 (1952). — [2] DAHLKE, W.: Z. Physik **114**, 672 (1939). — [3] RÖSSLER, F.: Ann. Physik (VI) **6**, 177 (1952). — [4] KOCH, B.: Ann. Physik (V) **33**, 335 (1938). — [5] DAHLKE, W.: Z. Physik **114**, 205 (1939). — [6] RÖSSLER, F.: Ann. Physik (V) **34**, 1 (1939). — [7] RÖSSLER, F.: Phys. Verh. **6**, 94 (1950). — [8] RÖSSLER, F.: Z. Physik **133**, 80 (1952) (Arbeit I). — [9] RÖSSLER, F.: Z. Physik **137**, 617 (1954) (Arbeit II). — [10] KROEBEL, W.: Z. Physik **56**, 114 (1929). — [11] RÖSSLER, F.: Z. Naturforsch. **6a**, 263 (1951). — [12] RÖSSLER, F.: Z. Physik **112**, 667 (1939). — [13] RÖSSLER, F.: Z. Physik **122**, 285 (1944). — [14] ELENBAAS, W.: The high pressure mercury vapour discharge. Amsterdam 1951. — [15] SÄUFFERER, H.: Z. Physik **131**, 376 (1952). — [16] UNSÖLD, A.: Ann. Physik (V) **33**, 607 (1938). — [17] FINKELNBURG, W.: Kontinuierliche Spektren. Berlin 1938.

Weil a. Rh., Unterbaselweg 27.

Zum Energieschema des Systems Elektron – schwingendes Gitter.

Von
H. HAKEN.

Herrn Prof. Dr. M. v. LAUE zum 75. Geburtstage gewidmet.

Mit 10 Figuren im Text.

(Eingegangen am 26. Mai 1954.)

Unter Verwendung der allgemeinen Struktur der Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung [1] wird das allgemeine Energieschema im Prinzip bestimmt und gezeigt, daß eine Bänderstruktur auftritt. Diese wird qualitativ an Beispielen erläutert. Exakte Rechnungen, die bei einem speziellen Wechselwirkungsglied durchgeführt werden, zeigen in weiteren Beispielen das Verhalten der Energiekurven bei stärkerer Kopplung Elektron—Gitterschwingung. Die Ergebnisse werden mit denen von GROSS [2] und früheren Rechnungen des Verfassers [3] verglichen. An Hand der Beispiele wird die Brauchbarkeit eines speziellen Variationsverfahrens sowie der Methode der „scheinbaren Masse“ geprüft. Auf einen anschaulichen Zugang zu der von FRÖHLICH [4] durchgeführten Renormalisierung der Schallgeschwindigkeit wird hingewiesen. Schließlich wird gezeigt, daß von einer bestimmten Kopplungsstärke an das Gitter instabil wird.

Bei der Erklärung und Berechnung der elektronischen Eigenschaften des Festkörpers wurde besonders in der letzten Zeit immer häufiger bemerkt, daß die wohlbekannte Methodik des Bändermodells nicht unbegrenzt anwendbar ist. Abgesehen davon, daß sich die Vernachlässigung der Wechselwirkung der Elektronen untereinander besonders einschneidend erweist, erscheint auch die Anwendbarkeit der üblichen *zeitabhängigen Störungsrechnung* zur Behandlung der Wechselwirkung Elektron—Gitterschwingung nicht mehr in allen Fällen als ausreichend. Zur Behandlung des letzteren Problems wurden daher eine ganze Reihe andersartiger Näherungsverfahren ([5] bis [14]) herangezogen. Der entscheidende, ihnen allen gemeinsame Zug ist der, daß es nun um die Bestimmung der *stationären* Zustände des Gesamtsystems Elektron—Gitterschwingung geht. In einer früheren Arbeit [1] wurde die Frage nach in Strenge gültigen Eigenschaften des quantenmechanischen Gesamtsystems gestellt. Es ergaben sich die Form der Lösung und eine Formel für die Geschwindigkeit der Elektronen. Als wesentliche Aufgabe wurde herausgestellt, geeignete, das System beschreibende Quantenzahlen aufzufinden und das Energieschema in Abhängigkeit von diesen Quantenzahlen zu bestimmen. Diese Aufgabe wird in der vorliegenden Arbeit für das System *eines* Elektrons in Wechselwirkung mit Gitteroszillatoren — wenigstens im Prinzip — gelöst.

Wegen der engen Analogie der Lösungsform zu der des Elektrons im ruhenden Gitter ist auch hier eine Bänderstruktur zu erwarten. Diese

wird im einzelnen im ersten Abschnitt untersucht. Darüber hinaus ist es besonders auch bei stärkerer Kopplung wichtig, zuverlässige quantitative Ergebnisse zu erhalten. Dieser Aufgabe ist der zweite Abschnitt gewidmet, in dem in Weiterführung früherer Untersuchungen unter Verwendung eines speziellen Wechselwirkungsansatzes einige Beispiele gerechnet und erläutert werden. Die exakten Resultate erlauben sodann eine Prüfung von Näherungsmethoden, die für einen speziellen Variationsansatz sowie für die Methode der scheinbaren Masse durchgeführt wird. Der Verlauf der in einem Beispiel gerechneten Energiekurve ergibt ferner zwanglos einen Zugang zu der von FRÖHLICH durchgeführten Renormalisierung der Schallgeschwindigkeit. Abschließend behandeln wir die schon mehrfach in der Literatur aufgetretene Frage, ob bei einer genügend starken Kopplung das Gitter instabil wird.

1. Das allgemeine Energieschema.

Den Betrachtungen in diesem Abschnitt legen wir die folgende SCHRÖDINGER-Gleichung zugrunde:

$$(H_{\text{El}} + H_{\text{Osz}} + H_{\text{W}}) \psi = E \psi \quad (1.1)$$

In ihr ist H_{El} der HAMILTON-Operator eines Elektrons, das sich in einem Translationsgitter mit dem Potential $V(\mathbf{r})$ bewegt.

H_{Osz} schreiben wir in der Form:

$$H_{\text{Osz}} = \sum_{\lambda=1}^N \hbar \omega_{\lambda} b_{\lambda}^* b_{\lambda}. \quad (1.2)$$

Das Wechselwirkungsglied nehmen wir in einer sehr allgemeinen Form an:

$$F(\mathbf{r}, b_{\lambda}^* e^{-i\omega_{\lambda}\mathbf{r}}, b_{\lambda} e^{i\omega_{\lambda}\mathbf{r}}), \quad (1.3)$$

wobei F im ersten Argument gitterperiodisch ist.

Wie in [1] gezeigt wurde, hat die Lösung die folgende Gestalt:

$$\psi(\mathbf{r}, b_1^*, \dots, b_N^*) = e^{i\mathbf{tr}} \sum_{(v)} e^{-i(\omega_1 v_1 + \dots + \omega_N v_N)\mathbf{r}} u_{v_1, \dots, v_N}(\mathbf{r}) O_{v_1, \dots, v_N}. \quad (1.4)$$

Darin sind die $u_{(v)}$ gitterperiodische Funktionen und die $O_{(v)}$ Oszillator-eigenfunktionen.

Als Quantenzahlen stehen uns zunächst nur \mathbf{t} und die Gesamtenergie E zur Verfügung. Natürlich ist E eine Funktion von \mathbf{t} . Dies ergibt sich in der bekannten Weise, indem man mit dem Ansatz (1.4) in die Gl. (1.1) eingeht und durch den Faktor $e^{i\mathbf{tr}}$ kürzt. Es bleibt dann eine Gleichung übrig, in der \mathbf{t} als Parameter fungiert, von dem die Wellenfunktion und auch die Energie stetig abhängen. Halten wir umgekehrt

† Die Bezeichnungsweise in diesem Abschnitt ist die gleiche wie in [1], [15].

\mathfrak{k} fest, so gehört zu dieser Gleichung eine unendliche Folge von Eigenwerten. Wir überzeugen uns zunächst davon, daß diese Folge diskret ist. Da es ohne Wechselwirkung zu festem \mathfrak{k} nur diskrete Eigenwerte des Elektrons gibt, die Oszillatoreigenwerte ohnehin schon diskret sind, und sich die Termmannigfaltigkeit bei Einschalten der Wechselwirkung nicht ändert, gibt es auch bei eingeschalteter Wechselwirkung zwischen Elektron und Oszillatoren bei festem \mathfrak{k} nur eine diskrete Folge von Eigenwerten. Wir erhalten also die Aussage, daß in der $E(\mathfrak{k})$ -Ebene¹ das Energieschema aus Energiekurven $E(\mathfrak{k})$ besteht. Um näheren Einblick in die Form dieser $E(\mathfrak{k})$ -Kurven zu erhalten, betrachten wir das System für nicht zu starke Wechselwirkung. Lassen wir die Kopplung gegen Null gehen, so gehen die Energiekurven stetig in ganz bestimmte ungestörte Kurven über, die wir im folgenden als Stützkurven bezeichnen wollen. Ist umgekehrt das Schema dieser Stützkurven bekannt, dann kann man — wenigstens qualitativ — das Herauswachsen der gestörten Kurven aus diesen Stützkurven verfolgen und damit bei nicht zu starker Wechselwirkung den Kurvenverlauf ohne weiteres übersehen. Hand in Hand mit dem Herauswachsen bzw. Zusammenziehen der $E(\mathfrak{k})$ -Kurven geht die Veränderung der Wellenfunktion. Dieser Zusammenhang setzt uns in den Stand, aus der Wellenfunktion das allgemeine Bild der Stützkurven zu erschließen. Dazu gehen wir aus von der allgemeinen Struktur der Lösung (1.4). Für verschwindende Wechselwirkung bleibt natürlich die Form der Lösung erhalten, andererseits ist — sofern wir von Entartungen zunächst absehen — schon jedes Glied der Entwicklung (1.4) für sich Eigenfunktion. Ein solches Glied hat also die Form

$$e^{i\mathfrak{k}'\tau} u(\mathbf{r}) \cdot O_{(\nu)},$$

worin

$$\mathfrak{k}' = \mathfrak{k} - (w_1 \nu_1 + \dots + w_N \nu_N)$$

ist. Ersichtlich haben wir $e^{i\mathfrak{k}'\tau} u(\mathbf{r})$ mit der Eigenfunktion des Elektrons im ruhenden Gitter zu identifizieren. Variiert man \mathfrak{k}' , so durchläuft die Energie $E_0(\mathfrak{k}')$ des Elektrons im ruhenden Gitter ein Band. In unserer Darstellung stehen uns aber als Quantenzahlen nur die Gesamtenergie und der gesamte „Quasi-Impuls“ \mathfrak{k} zur Verfügung. Die ungestörten Energiekurven, die wir jetzt im $E(\mathfrak{k})$ -Diagramm aufzeichnen wollen, müssen also als Funktion dieser beiden Größen aufgetragen werden.

Wegen

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{k} &= \mathfrak{k}' + (w_1 \nu_1 + \dots + w_N \nu_N) \\ E &= E_0 + (\hbar \omega_1 \nu_1 + \dots + \hbar \omega_N \nu_N) \end{aligned} \right\} \quad (1.5)$$

¹ Der Einfachheit halber behandeln wir den eindimensionalen Kristall. Alle Betrachtungen dieses Abschnitts lassen sich aber ohne weiteres auch auf das Dreidimensionale übertragen.

sind also die Stützkurven aus der des Elektrons im ruhenden Gitter dadurch zu gewinnen, daß wir sie um die Summe der jeweiligen Oszillatorenergie in der E -Achse und um den Gesamtimpulsvektor der Oszillatoren längs der k -Achse verschieben. Dabei ist zu berücksichtigen, daß \hbar bei einem Elektron im ruhenden Gitter nur bis auf Vielfache von $2\pi/a$, also damit auch \hbar nur bis auf diese Vielfachen bestimmt ist. Die Stützkurven sind also auch noch um Vielfache von $2\pi/a$ verschoben aufzutragen.

Damit ist das Bild der Stützkurven festgelegt, wobei wir wegen der Allgemeinheit der Lösungsform (1.4) sicher sind, alle Stützkurven erfaßt zu haben.

Zur Erläuterung möge Fig. 1 dienen, in der wir für den Fall eines Oszillators der Wellenlänge $2a$ die Stützkurven gestrichelt eingezeichnet haben. Daß wir uns dabei auf den k -Bereich von 0 bis $2\pi/a$ beschränken durften, werden wir gleich noch begründen.

Beim Einschalten der Wechselwirkung geschieht an allen Stellen, an denen keine Schnittpunkte zweier Stützkurven liegen, nichts Besonderes. Setzt man bei schwacher Wechselwirkung in der üblichen Weise das Wechselwirkungs-

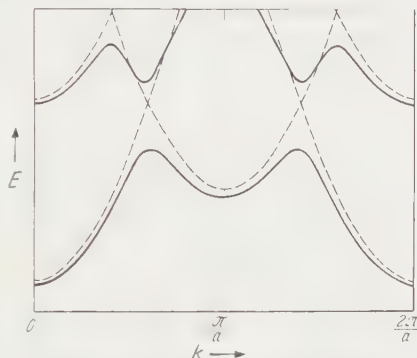


Fig. 1. Grundgebiet = $2a$. 1 Oszillator der Wellenlänge $2a$; schematisch.

glied linear in b, b^* an, so verschwindet die Störungsenergie erster Ordnung, während sich in zweiter Näherung eine Absenkung der tiefsten Kurve ergibt. Dagegen können, wie aus der störungstheoretischen Behandlung derartiger Probleme geläufig ist, an den Schnittstellen Aufspaltungen auftreten. Unser Einblick in das allgemeine Energieschema mit Wechselwirkung ist daher erst vollständig, wenn wir wissen, welche Stützkurven miteinander aufspalten. Es läßt sich nun aus den höheren Gliedern der Störungsrechnung entnehmen, daß Aufspaltungen „im allgemeinen“ zwischen allen Stützkurven vorkommen, also alle Stützkurven auch wirklich gebraucht werden¹. Dazu gehen wir etwas genauer auf die Form der Störungsglieder höherer Ordnung ein. Aufspaltungen haben wir überall dort zu erwarten, wo der Nenner des Störungsgliedes verschwindet:

$$\frac{H_{(\nu)_1, \mathbf{k}_1; (\nu)_2, \mathbf{k}_2} \cdot H_{(\nu)_2, \mathbf{k}_2; (\nu)_3, \mathbf{k}_3} \cdots H_{(\nu)_l, \mathbf{k}_l; (\nu)_1, \mathbf{k}_1}}{(E_2 - E_1)(E_3 - E_1) \cdots (E_l - E_1)}, \quad (H \equiv H_W)^\dagger$$

¹ In einer früheren Arbeit trat tatsächlich der Fall auf, daß wir auf die Angabe einiger Stützkurven ganz verzichten konnten, da sie physikalisch den gleichen Zustand beschrieben wie schon gezeichnete andere Stützkurven.

† Die Wahl von E_1 bedeutet natürlich keinerlei Spezialisierung.

gleichzeitig aber der Zähler $\neq 0$ ist. Bei unserer Untersuchung machen wir nur davon Gebrauch, daß die folgenden Übergangselemente $\neq 0$ sind, wie es z.B. beim BLOCHSchen Wechselwirkungsansatz¹ der Fall ist, wenn wir das Potential $V(r)$ allgemein genug wählen:

$$\left. \begin{aligned} H_{(v)_1, \mathfrak{f}_1; (v)_2, \mathfrak{f}_2} &= H_{v_1^{(1)}, v_2^{(1)}, \dots, v_N^{(1)}; \mathfrak{f}_1; v_1^{(2)}, v_2^{(2)}, \dots, v_N^{(2)}; \mathfrak{f}_2} \neq \\ &\neq 0 \quad \text{für} \quad v_i^{(1)} = v_i^{(2)}, \quad i = 1, \dots, (j), \dots, N \\ &\quad v_j^{(1)} - v_j^{(2)} = 1 \\ &\quad \mathfrak{f}_1 - \mathfrak{f}_2 = w_j(b)^{\dagger}. \end{aligned} \right\} \quad (1.6)$$

Wie man sich an Hand etwa der Fig. 1 leicht klar macht, muß an der Schnittstelle der Stützkurven 1 und κ gelten:

$$\mathfrak{f}_1 + w_1 v_1^{(1)} + \dots + w_N v_N^{(1)} = \mathfrak{f}_{\kappa} + w_1 v_1^{(\kappa)} + \dots + w_N v_N^{(\kappa)}(b).$$

Wir zeigen nun, daß es eine „Kette“ $H_{(v)_1, \mathfrak{f}_1; (v)_2, \mathfrak{f}_2, \dots}$ gibt, die $(v)_1, \mathfrak{f}_1$ und $(v)_{\kappa}, \mathfrak{f}_{\kappa}$ miteinander verbindet und wobei kein Glied verschwindet. Es genügt, den Beweis bei einem Oszillator zu führen, bei mehreren verläuft er genau so.

Es gilt also:

$$\mathfrak{f}_1 + w_1 v_1^{(1)} \equiv \mathfrak{f}_{\kappa} + w_1 v_1^{(\kappa)}(b).$$

Beim Übergang von $v^{(\kappa)}, \mathfrak{f}_{\kappa}$ nach $v^{(\kappa-1)}, \mathfrak{f}_{\kappa-1}$ gilt wegen der Auswahlregeln:

$$\mathfrak{f}_{\kappa} + w_1 v_1^{(\kappa)} \equiv (\mathfrak{f}_{\kappa-1} \mp w_1) + w_1 (v_1^{(\kappa-1)} \pm 1)$$

$$\mathfrak{f}_{\kappa-1} + w_1 v_1^{(\kappa-1)}$$

und so weiter:

$$\equiv \mathfrak{f}_1 + w_1 v_1^{(1)}(b).$$

Es sind also einfach $|v_1^{(\kappa)} - v_1^{(1)}| - 1$ Glieder dazwischen geschaltet, deren jedes sich in der Schallquantenbesetzung um 1 ändert.

Mit Hilfe der Konstruktionsvorschrift (1.5) für die Stützkurven besprechen wir nun einige Beispiele. Dabei denken wir uns im Anschluß an die übliche Behandlung der Gitterschwingungen im Kristall ein Grundgebiet vorgegeben, das ein Vielfaches der Gitterkonstanten ist und in dem die Wellenlängen aufgehen sollen. Der einfachste, nicht-triviale Fall liegt beim (extrem kleinen) Grundgebiet der Länge $2a$ vor. In ihm gehen die Wellen der Länge 0 und $2\pi/2a$ auf. Da wir annehmen wollen, daß der Schwerpunkt der Gitterrümpfe in Ruhe ist, lassen wir die Wellenlänge 0 weg und erhalten dann die schon angeführte Fig. 1.

¹ Dieser Ansatz hat bekanntlich die Form $\sum_{\lambda} C_{\lambda} e_{\lambda} (b_{\lambda} e^{i w_{\lambda} r} + b_{\lambda}^* e^{-i w_{\lambda} r}) \cdot \text{grad } V$,

e_{λ} Richtungsvektor der Auslenkung der Welle λ .

[†] Das Zeichen $\dots \equiv \dots(\dagger)$ soll bedeuten, daß die rechte Seite gleich der linken ist bis auf einen mit 2π multiplizierten Vektor des reziproken Gitters.

Ein Beispiel für die Verhältnisse bei mehreren Oszillatoren liefert schon das Grundgebiet $3a$. Die hierzu passenden Wellen sind 0 , $2\pi/3a$ und $-2\pi/3a$, wobei wir wieder die Wellenlänge 0 ausschließen. Die Stützkurven liegen ersichtlich symmetrisch zur Energieachse (Fig. 2). Diese Symmetrie haben wir auch bei einem größeren Grundgebiet zu erwarten, da es zu jeder nach rechts laufenden Welle auch eine nach links laufende gibt. Die Anwendung der Vorschrift (1.5) führt dann auf das in Fig. 2 wiedergegebene Bild. Man erkennt, daß die Periodizität der exakten Kurven genau wie bei denen im ruhenden Gitter gleich $2\pi/a$ ist. Diese Periodizitätseigenschaft haben nun alle Kurven. Sie rührt einfach daher, daß man die Stützkurven auch jeweils um $2\pi/a$ gegeneinander verschoben einzeichnen muß, also das Bild der Stützkurven schon diese periodische Struktur aufweist und daß diese Stützkurven an allen Schnittpunkten aufspalten.

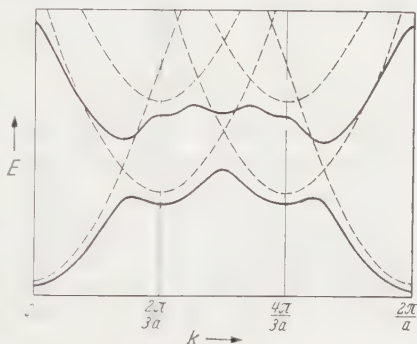


Fig. 2. Grundgebiet = $3a$. 2 Oszillatoren; schematisch.

Bei einem nicht zu großen Grundgebiet ist es ohne weiteres möglich, sich in der eben skizzierten Weise einen Einblick in das Termschema

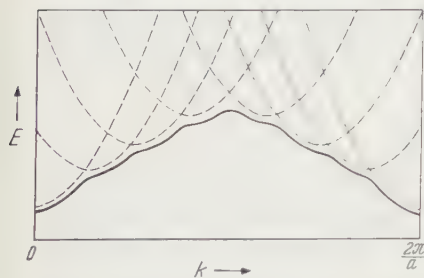


Fig. 3. Größeres Grundgebiet, viele Oszillatoren, $\hbar\omega_\lambda$ nimmt mit $|w_\lambda|$ ab, schematisch.

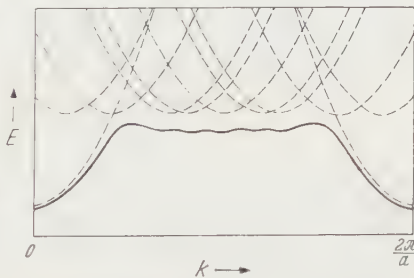


Fig. 4. Größeres Grundgebiet, viele Oszillatoren, $\hbar\omega_\lambda$ konstant; schematisch.

zu verschaffen. Bei einem sehr großen Grundgebiet wird freilich das Schema sehr unübersichtlich. Hier haben wir bei festem \hbar zwar eine stets diskrete, aber doch sehr dichte Folge von Energiewerten vor uns. Auf jeden Fall kann man aber noch den Verlauf der tiefsten Kurve übersehen, wozu wir zwei Beispiele anführen:

1. $\hbar\omega_\lambda$ nimmt mit $|w_\lambda|$ ab (Fig. 3).

Bei einer sehr dichten Folge von Stützkurven wird die Wellung der untersten gestörten Kurve natürlich gänzlich verschwinden.

2. $\hbar\omega_\lambda$ sei für alle Oszillatoren konstant (Fig. 4).

Bei schwacher Wechselwirkung werden wir den hier angegebenen Verlauf erwarten. Wie die gleich durchzuführenden Rechnungen zeigen, treten hier aber schon bei etwas stärkerer Wechselwirkung Besonderheiten auf.

2. Exakte Rechnungen.

A. Wahl des Wechselwirkungsgliedes.

In diesem Abschnitt sollen die in der SCHRÖDINGER-Gleichung (1.1) auftretenden Glieder $V(r)$ und H_W so spezialisiert werden, daß zum einen eine exakte Behandlung des Problems ohne allzu großen Rechenaufwand möglich ist¹, zum andern soll das Wechselwirkungsglied möglichst viele Züge mit dem sonst in der Elektronentheorie der Metalle verwendeten gemeinsam haben. Aus beiden Gründen nehmen wir das Wechselwirkungsglied (1.3) als linear in den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der Schallquanten b, b^* , also in der Form

$$\sum_{\lambda=1}^N \{b_{\lambda} e^{i w_{\lambda} x} W_{\lambda}(x) + b_{\lambda}^* e^{-i w_{\lambda} x} W_{\lambda}^*(x)\} \quad (2.1)$$

an, wobei wir uns in der x -Koordinate auf den eindimensionalen Fall beschränken. Die Verwendung der b, b^* in der angegebenen Weise entspricht bekanntlich der Verwendung laufender Wellen. Um zu einer passenden Wahl der $W(x)$ zu gelangen, erinnern wir an die beiden bisher in der Literatur zu exakten Rechnungen verwendeten Wechselwirkungsglieder. Hier ist einmal das von FRÖHLICH [16] zur Behandlung der Wechselwirkung in polaren Medien eingeführte Wechselwirkungsglied

$$\sum_{\lambda=1}^N \{b_{\lambda} e^{i w_{\lambda} x} \cdot c_{\lambda} + b_{\lambda}^* e^{-i w_{\lambda} x} c_{\lambda}^*\} \quad (2.2)$$

zu nennen, in dem die c_{λ} Konstante sind. Dieses Glied legt FRÖHLICH aber auch seiner Supraleitungstheorie [12] zugrunde. Das andere ist das auf Vorschlag von VOLZ vom Verfasser in einer früheren Arbeit [3] verwendete Glied:

$$\sum_{\lambda=1}^N \left\{ q_{\lambda} \cdot \tau'_{\lambda} \cdot \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \cos w_{\lambda} l a \delta(x - l a) \right\} = \sum_{\lambda=1}^N q_{\lambda} \tau'_{\lambda} \cdot \cos w_{\lambda} x \cdot \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \delta(x - l a), \quad (2.3)$$

q_{λ} Oszillatorkoordinaten; τ'_{λ} Kopplungskonstante.

Gemäß der auch sonst üblichen Verwendung laufender Wellen werden wir in (2.3) auf jeden Fall $q \cos w x$ durch $b e^{i w x} + b^* e^{-i w x}$ ersetzen, was sich sowohl bei der Rechnung als auch für das Termschema selbst als sehr wesentlich herausstellt. Bei der Auswahl zwischen den beiden

¹ Auch bei einem allgemeinen Glied H_W ist natürlich eine exakte Behandlung möglich, wozu in [15] bereits ein Verfahren angegeben wurde.

Gliedern (2.2) und (2.3) lassen wir uns von dem Gedanken leiten, daß wir vor allen Dingen die *typischen* Merkmale des Termschemas wiedergeben wollen. Da die Lage der Stützkurven sich gegenüber einer speziellen Wahl des Wechselwirkungsgliedes im Rahmen der Betrachtungen des Abschnitts 1 als unempfindlich erweist, müssen wir unser Augenmerk auf die Regeln über die Aufspaltungen zwischen den Stützkurven richten. Hierbei waren die Auswahlregeln (1.6) wichtig, bei denen besonders auch Umlapp-Prozesse zugelassen wurden, durch die, wie wir schon sahen, die Periodizität der $E(k)$ -Kurven hervorgerufen wird. Aus der Untersuchung der Matrixelemente¹ läßt sich leicht zeigen, daß das Glied (2.2) das einzige ist, bei dem überhaupt keine Umlapp-Prozesse auftreten und zwar auch nur dann, wenn man überdies als ungestörte Eigenfunktionen des Elektrons solche freier Elektronen verwendet, also die Grundgitteranziehung nicht berücksichtigt. Die Verwendung des FRÖHLICHschen Wechselwirkungsgliedes bringt wegen des Fehlens der Umlapp-Prozesse ganz wesentliche Rechenvereinfachungen mit sich, so daß schon verschiedentlich (z.B. [5] bis [9]) sehr schöne quantitative Resultate, auch bei stärkerer Kopplung und unter Berücksichtigung unendlich

¹ Wir untersuchen den von den Elektronenkoordinaten herrührenden Anteil des Matrixelements und beschränken uns im Eindimensionalen auf einen Gitteroszillator:

$$\int_G e^{-i k_1 x} u_{k_1}^*(x) (e^{i w x} W(x)) e^{i k_2 x} u_{k_2}(x) dx, \quad (2.5)$$

$W(x)$ ist gitterperiodisch, die $e^{i k x} u_k(x)$ sind Eigenfunktionen des Elektrons im ruhenden Gitter, das Integral ist über das Grundgebiet G zu erstrecken. Wegen der Gitterperiodizität der Funktionen W , u_k läßt sich (2.5) bekanntlich umformen in

$$\frac{1 - e^{i G a(k_2 - k_1 + w)}}{1 - e^{i a(k_2 - k_1 + w)}} \cdot \int_0^a e^{i(k_2 - k_1 + w)x} u_{k_1}^*(x) W(x) u_{k_2}(x) dx,$$

wobei das Integral nur noch über eine Gitterzelle zu erstrecken ist. Der erste Faktor ist genau dann $\neq 0$, wenn

$$a(k_2 - k_1 + w) = 2\pi n \quad \text{also} \quad k_2 - k_1 + w = \text{Vektor des reziproken Gitters} \cdot 2\pi$$

ist. Insbesondere sind also auch Werte $n \neq 0$, also Umlapp-Prozesse zugelassen. Diese können nur noch dadurch ausgeschlossen werden, daß das Integral

$$\int_0^a e^{i \frac{2\pi n}{a} x} u_{k_1}^*(x) W(x) u_{k_2}(x) dx$$

verschwindet, und zwar für alle $n (\neq 0)$. Daraus folgt sofort:

$$u_{k_1}^*(x) W(x) u_{k_2}(x) = \text{const}$$

und da dies für verschiedene u gelten muß, folgt notwendig:

$$W(x) = \text{const} \quad \text{und} \quad u_k(x) = \text{const}.$$

vieler Oszillatoren erzielt wurden. Allerdings erscheint es zumindest als ungeeignet, um als Grundlage für die bisherige Leitfähigkeitstheorie bei tiefen Temperaturen zu dienen, da hier gerade die Umklapp-Prozesse als wesentlich angesehen werden. Aus diesem Grunde und weil es nicht zu den typischen Periodizitätseigenschaften des Termschemas führt, wählen wir nicht dieses Glied, sondern werden in unseren folgenden Rechnungen dem Glied

$$\sum_{\lambda=1}^N \tau'_\lambda (b_\lambda e^{i w_\lambda x} + b_\lambda^* e^{-i w_\lambda x}) \cdot \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \delta(x - la) \quad (2.4)$$

den Vorzug geben. Dieser Wechselwirkungsansatz erlaubt es dann auch, das Potential des ruhenden Grundgitters in der Form $\sigma' \sum \delta(x - la)$ zu berücksichtigen. Freilich ist die Analogie zu dem BLOCHschen Glied, in dem $W \sim \text{grad} V$ ist, nicht ganz vollständig, da V am Orte eines Gitterpunktes eine gerade, $\text{grad} V$ also eine ungerade Funktion ist, während hier stattdessen in (2.4) wieder eine gerade Funktion benutzt wird.

B. Durchführung der Rechnung.

Ausgangspunkt ist die folgende SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + \beta \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \delta(x - l) + \sum_{\lambda=1}^N \alpha_\lambda b_\lambda^* b_\lambda + \sum_{\lambda=1}^N \gamma_\lambda (b_\lambda e^{i w_\lambda x} + b_\lambda^* e^{-i w_\lambda x}) \cdot \sum \delta(x - l) \right\} \psi = E \psi^\dagger. \quad (2.6)$$

Ein Lösungsverfahren wurde in [3] und [15] angegeben. Dazu entwickle man ψ in eine Reihe nach den Oszillatoreigenfunktionen:

$$\psi = \sum_{(v)} v_{v_1, \dots, v_N}(x) O_{v_1, \dots, v_N}. \quad (2.7)$$

Die $v_{(v)}(x)$, die nach (1.4) noch eine spezielle Form haben müssen, sind dann durch ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen bestimmt, das in [3] und [15] in ein Integralgleichungssystem umgeformt wurde. Durch Verwendung der δ -Funktionen reduzieren sich dann diese Integral-

† Wir haben dabei die Gl. (2.6) wie früher ([3], [15]) gleich in dimensionslosen Größen angegeben:

$$x = a \tilde{x}, \quad k = \frac{\tilde{k}}{a}, \quad \frac{\hbar^2}{2m a^2} = \frac{1}{\eta}, \quad \alpha = \eta \cdot \hbar w, \quad \varepsilon = \eta \cdot E, \quad \beta = \eta \cdot \sigma', \quad \gamma = \eta \cdot \tau'.$$

Das Zeichen \sim haben wir dann wieder weggelassen. Wir bemerken gleich für später, daß β und γ jetzt implizit von der Elektronenmasse abhängen.

gleichungen auf die folgenden Funktionalgleichungen:

$$v_{\mu_1, \dots, \mu_N}(x) = G_{\mu_1, \dots, \mu_N}(x, 0) \left(\beta v_{\mu_1, \dots, \mu_N}(0) + \sum_{\lambda=1}^N \left\{ \gamma_\lambda \left[\mu_\lambda v_{\mu_1, \dots, \mu_\lambda-1, \dots}(0) + \gamma_\lambda \overline{\mu_\lambda + 1} v_{\mu_1, \dots, \mu_\lambda+1, \dots}(0) \right] \right\} \right) \quad (2.8)$$

in denen die

$$G_{\mu_1, \dots, \mu_N}(x, 0)$$

durch

$$\frac{1}{2\kappa_{(\mu)}} e^{ik_{(\mu)}[x]} \left\{ \frac{e^{ik_{(\mu)}} \sin \kappa_{(\mu)}(x - [x]) - \sin \kappa_{(\mu)}(x - 1 - [x])}{\cos k_{(\mu)} - \cos \kappa_{(\mu)}} \right\}^\dagger \quad (2.9)$$

mit

$$\kappa_{(\mu)} = \left| \varepsilon - \sum_{\lambda=1}^N \alpha_\lambda \mu_\lambda, \quad k_{(\mu)} = k - \sum_{\lambda=1}^N v_\lambda \mu_\lambda \right|$$

gegeben sind.

Zur Lösung der Funktionalgleichungen (2.8) genügt es wieder, die $v_{\mu_1, \dots, \mu_N}(0)$ zu berechnen, die aus den Gleichungen

$$v_{\mu_1, \dots, \mu_N}(0) = G_{\mu_1, \dots, \mu_N}(0, 0) \left(\beta v_{\mu_1, \dots, \mu_N}(0) + \sum_{\lambda=1}^N \left\{ \gamma_\lambda \left[\mu_\lambda v_{\mu_1, \dots, \mu_\lambda-1, \dots, \mu_N}(0) + \gamma_\lambda \overline{\mu_\lambda + 1} v_{\mu_1, \dots, \mu_\lambda+1, \dots, \mu_N}(0) \right] \right\} \right)^\dagger \quad (2.10)$$

zu gewinnen sind. Damit dieses homogene Gleichungssystem eine nicht-triviale Lösung besitzt, muß die Determinante verschwinden¹. Da die

† Das Symbol $[.]$ bedeutet die Vorschrift, statt der im Argument stehenden Zahl die größte in dieser Zahl enthaltene ganze Zahl zu benutzen.

†† Bemerkenswert gegenüber der früheren Arbeit, in der stehende Wellen benutzt wurden, ist, daß im vorliegenden Gleichungssystem (2.10) die $v(x)$ nur an der Stelle $x=0$ auftreten und nicht mehr wie dort die $c(x)$ an allen Gitterpunkten im Periodizitätsbereich der untersuchten Gitterwelle zu nehmen sind. Dies bringt eine wesentliche Rechenvereinfachung mit sich, die es gestattet, auch längere Wellen bei der Rechnung zu erfassen.

¹ Aus der zu den Gln. (2.10) gehörigen Determinante läßt sich übrigens wieder das Schema der Stützkurven entnehmen. Wir denken dabei gleich an den Fall mehrerer Oszillatoren und lassen in der Determinante die γ_λ nach Null gehen. Die Determinante zerfällt dann in ein Produkt aus Faktoren der Form

$$(G_{\mu_1, \dots, \mu_N}(0, 0) \beta - 1), \quad (2.11)$$

worin sich die Indizes auf die Besetzungszahlen der betrachteten Oszillatoren beziehen. Jeder Ausdruck für sich gleich Null gesetzt, ergibt die Gleichung einer Stützkurve. Da

$$G_{0,0,\dots,0}(0,0) \beta - 1 = 0$$

die Gleichung der Energiekurve für das Elektron im ruhenden Gitter ist, gehen wegen (2.9) die durch (2.11) definierten Stützkurven wieder nach dem Verschiebungsgesetz (1.5) aus der Energiekurve des Elektrons im ruhenden Gitter hervor. Wegen der Periodizität der in $G_{(\mu)}$ auftretenden cos-Funktionen können die Kurven auch längs der k -Achse um Vielfache von 2π verschoben aufgetragen werden.

in der Determinante auftretenden $G_{(\mu)}^{0,0}$ von ε und k abhängen, ist damit der gesuchte Zusammenhang zwischen ε und k festgelegt.

In den folgenden Beispielen werden wir diese Beziehung numerisch herstellen. Dazu setzen wir jeweils ein ε ein und berechnen dann durch Einschachtelung das zugehörige k , das sich eindeutig (mod 2π) ergibt. Bei der Rechnung ist es natürlich nicht möglich, die unendliche Determinante zu behandeln, so daß wir sie durch eine Folge endlicher Determinanten ersetzen. Es wurden aber jeweils Determinanten so hohen Grades berücksichtigt, daß die gezeichneten Kurven innerhalb der

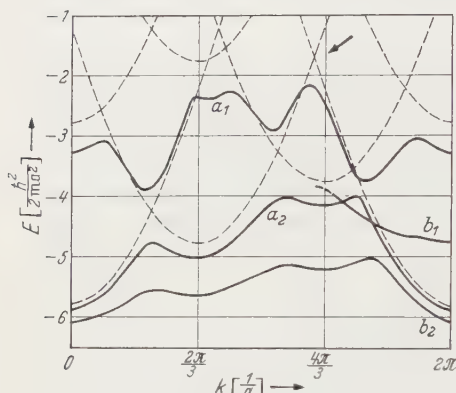


Fig. 5. 1 Oszillator, Wellenlänge 3. $\alpha = 1$, $\beta = -4$;
a) $\gamma^2 = 0,05$, b) $\gamma^2 = 0,2$.

Zeichengenauigkeit mit den exakten Kurven übereinstimmen. Im Falle der sogleich zu besprechenden Wellenlänge 3 waren dazu 6 bis 8reihige Determinanten, im Falle der Wellenlänge 8 bis zu 12reihige Determinanten notwendig. Die Wellenlängen wurden deshalb ganzzahlig (in Einheiten der Gitterkonstante) gewählt, weil dadurch die Rechnung etwas erleichtert wird. Um außerdem den Kurvenverlauf $\varepsilon = \varepsilon(k)$ im gesamten k -Bereich von 0 bis 2π zu übersehen, war es ferner ratsam,

den Abstand der Stützkurven längs der k -Achse nicht zu klein, also die Wellenzahl der Gitterwelle ebenfalls nicht zu klein zu nehmen.

a) *Wellenlänge 3* (Fig. 5). Eine besonders einfache anschauliche Deutung der Kurvenzüge ergibt sich, wenn wir uns an das System ein schwaches elektrisches Feld F gelegt denken und wir dementsprechend die Kurvenzüge nach dem Beschleunigungsgesetz $\dot{k} = \frac{eF}{\hbar}$ durchlaufen. Beim Durchlaufen der unteren Kurve kommen zunächst zwei einquantige Stöße vor. Sodann ereignet sich ein Zweiquantenstoß, bei dem ein Umklapp-Prozeß beteiligt ist. Bemerkenswert ist hierbei einmal, daß die energetische Aufspaltung an dieser Stelle noch von der gleichen Größenordnung wie an der Stelle eines *einquantigen* Übergangs ist. Zum andern wird an dieser Stelle gerade die Periodizität der untersten Kurve hergestellt. Hier tritt also der entscheidende Unterschied gegenüber den Kurven von GROSS [2], der das FRÖHLICHSche Wechselwirkungsglied benutzt, zutage, bei dem die unterste Kurve immer mehr ansteigt¹, also keinerlei Periodizität aufweist. Dieses Fehlen der Periodizität der Energie-

¹ Wenigstens bei schwacher Kopplung, bei starker Kopplung sinkt sie immer mehr ab (vgl. hierzu Abschnitt 6).

kurven rührt daher, daß beim Wechselwirkungsglied (2.2) überhaupt keine Umklapp-Prozesse auftreten, und stellt infolgedessen einen extremen Ausnahmefall dar¹.

Im Hinblick auf die Ergebnisse der früheren Arbeit [3], in der mit stehenden Gitterwellen gerechnet wurde, heben wir noch hervor, daß im vorliegenden Fall der Wellenlänge λ die $\varepsilon(k)$ -Kurven auch keine kleinere in 2π aufgehende Periodizität zeigen. In [3], Abschnitt 5c, wiesen hingegen die Kurven $\varepsilon(k)$ der Wellenlänge λ eine Periodizität mit $2\pi/\lambda$ auf. Auch wenn man wie in Fig. 2 zwei laufende Wellen (der Länge λ) überlagert, erscheint nicht die Periodizität $2\pi/\lambda$, sondern wieder nur die Periodizität 2π .

Wie man dem Verlauf der in Fig. 5 noch wiedergegebenen ersten *angeregten* Kurve entnimmt, treten hier beim Durchlaufen ganz wesentlich Mehrquantenübergänge auf, die wiederum von der gleichen Größenordnung wie einquantige Prozesse sein können. Zerlegt man die Mehrfachprozesse im Sinne der Störungsrechnung wieder in Einfachprozesse, so zeigt sich, daß hier wieder mehrmals Umklapp-Prozesse beteiligt sind. Wir heben noch die durch einen Pfeil bezeichnete Stelle hervor: An ihr liegt ein einquantiger Übergang vor, der ebenfalls mit einem *Umklapp*-Prozeß verbunden ist. Man sieht, daß dieser von der Metalltheorie her bekannte (einquantige) Prozeß unter allen zum Kurvenverlauf wesentlich beitragenden Prozessen keineswegs besonders ausgezeichnet ist, sondern einer unter vielen anderen ist, die durchaus die gleiche Größenordnung haben können. Erst bei schwacher Wechselwirkung dürfte also eine Festlegung verschiedener Größenordnungen der Aufspaltungen im Sinne der Störungsrechnung am Platze sein.

Bei den für stärkere Wechselwirkung gezeichneten Kurvenzügen fällt die starke Verflachung und Absenkung auf. Beide Erscheinungen sind bei der ersten angeregten Kurve, die wir nur zum Teil gezeichnet haben, besonders ausgeprägt.

b) *Wellenlänge 8 (Fig. 6)*. Die Oszillatorenergie und das Potential des ruhenden Gitters sind die gleichen wie für Wellenlänge λ . Das Bild der Stützkurven ist also lediglich dadurch verändert, daß sie nun in der k -Achse um $2\pi/8$ gegeneinander verschoben sind. Trotzdem unterscheiden sich die mit Wechselwirkung gerechneten Kurven in ihrem Verlauf von den entsprechenden der Fig. 5 ganz wesentlich. Die dort bei den Schnittpunkten vorhandene Wellung tritt nicht auf, dafür hängen hier aber die Kurvenzüge durch². Interessanterweise hat

¹ Solange man auf der untersten Kurve in der Nähe von $k=0$ ist, machen sich allerdings diese Umklapp-Prozesse noch nicht bemerkbar.

² Es sei noch vor dem sich bei der Betrachtung der durchhängenden Kurve aufdrängenden Fehlschluß gewarnt, daß hier der energetisch tiefste Zustand strom-

GROSS¹ [2] einen ganz ähnlichen Verlauf gefunden. Aus einem Vergleich der Stützkurven von Fig. 5 mit denen von Fig. 6 und den entsprechenden von GROSS geht hervor, daß die Form der gestörten Kurven durch die Lage des Schnittpunkts aufeinanderfolgender Stützkurven gegeben ist. Wie man nämlich der Fig. 5 entnimmt, liegt der Schnittpunkt der Stützkurven links von dem Scheitel der nächstfolgenden (um ein Quant höheren) Energiekurve; beim Stoßprozeß wird das Elektron zurückgestreut, da seine von $k_0 = \frac{2\pi}{8}$ aus zu rechnende Wellenzahl $k' = k_0 - \frac{2\pi}{8}$

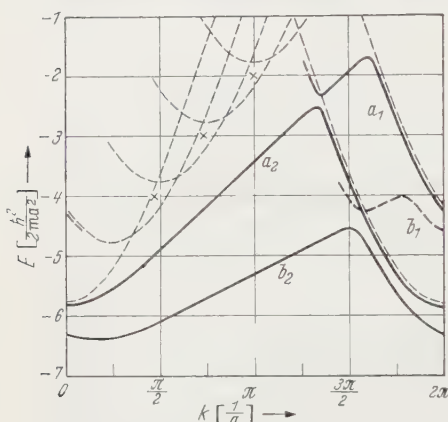


Fig. 6. 1 Oszillator, Wellenlänge 8. $\alpha = 1$, $\beta = -4$;
a) $\gamma^2 = 0,05$, b) $\gamma^2 = 0,2$.

negativ ist. Bei Fig. 6 hingegen befindet sich der Schnittpunkt rechts vom Scheitel; das Elektron wird nach vorn gestreut, denn hier ist seine von $k_0 = \frac{2\pi}{8}$ gerechnete Wellenzahl k' weiterhin positiv.

Die Berechnung angeregter Kurven ist hier wegen der zahlreichen im Intervall von 0 bis 2π auftretenden, miteinander kombinierenden Stützkurven äußerst mühsam und auch nur schlecht graphisch darzustellen. Daher wurden nur einige Kurvenpunkte gerechnet und durch Kreuze in

der Figur wiedergegeben. Wie sich zeigt, liegt für $\gamma^2 = 0,05$ die nächste angeregte Kurve dicht oberhalb der „Einhüllenden“ der Schar der Stützkurven. Es tritt also eine deutliche Abspaltung der zum Grundzustand gehörigen Kurve von der Folge der angeregten Zustände beschreibenden Kurven auf, die, wie man den ungestörten Kurven entnimmt, dicht aufeinanderfolgen.

c) Für den Fall zweier Oszillatoren der Wellenlängen 2, 3 wurde Fig. 7 gerechnet.

d) Anschauliche Deutung der Energieabsenkung. Im Hinblick auf die Betrachtungen in den folgenden Abschnitten 5 und 6 erscheint es zwecktragend ist. Zwar befindet sich das Minimum bei einem von Null verschiedenen Quasi-Impuls, doch besagt die auch hier gültige Beziehung

$$\bar{v}_{\text{Elektr.}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k},$$

daß an der Stelle des Minimums kein Strom fließt.

¹ Sofern wir wieder von dem bei uns noch zusätzlich auftretenden Umklapp-Prozeß höherer Ordnung, der die Periodizität der $\varepsilon(k)$ -Kurve hervorruft, absehen.

mäßig, noch kurz auf die *physikalische* Ursache für die bei den unteren Kurven auftretende energetische Absenkung einzugehen. Sowohl bei Zugrundelegung des („ungeraden“) Wechselwirkungsgliedes $\sim \text{grad } V$, wie auch des hier verwendeten („geraden“) Wechselwirkungsgliedes wird durch die Schwingung des Oszillators für das Elektron ein örtlich und zeitlich veränderliches Potential geschaffen. Der einzige Unterschied besteht darin, daß im ersteren Falle der Übergang von der anziehenden zur abstoßenden Phase (bei nicht zu kleiner Wellenlänge) an jedem Gitterpunkt vor sich geht, während im zweiten Fall der Übergang erst innerhalb einer halben Wellenlänge stattfindet. Dieser Unterschied dürfte Anlaß geben zu quantitativen Verschiedenheiten etwa bezüglich der energetischen Absenkung, was natürlich bei stärkerer Kopplung durchaus von Bedeutung werden kann, aber im jetzigen Zusammenhang ohne Interesse ist. Läuft nun das Elektron immer dorthin, wo gerade eine Potentialerniedrigung vorliegt, so nimmt seine mittlere potentielle Energie infolge der Korrelation ab¹. Dieser Korrelation sind andererseits dadurch Grenzen gesetzt, als durch das Mitlaufen des Elektrons mit der Schwingungsphase des Gitters natürlich auch eine gewisse Erhöhung der kinetischen Energie des Elektrons stattfindet.

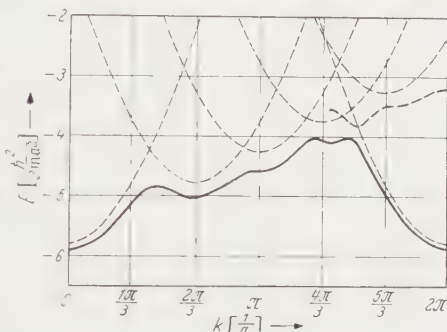


Fig. 7. 2 Oszillatoren, Wellenlängen 2 und 3. $\alpha_{(2)} = 1,5$, $\alpha_{(3)} = 1$, $\beta = -4$, $\gamma^2 = 0,05$.

3. Zur Methode der scheinbaren Masse.

In einer früheren Arbeit [3] war der Einfluß des Potentials des ruhenden Gitters auf den Verlauf der Energiekurven untersucht worden. Wie sich zeigte, wird durch die Mitnahme des Grundgitters der energetische Einfluß der Kopplung zwischen Elektron und Gitterschwingung erheblich verstärkt. Wenngleich also erhebliche Unterschiede entstehen, je nachdem ob das Elektron sich noch im ruhenden Potential bewegt oder nicht, so kann man sich doch die Frage stellen, ob nicht diese Ergebnisse auch mit der Methode der scheinbaren Masse gewonnen werden können, von der in der Elektronentheorie des Festkörpers häufig Gebrauch gemacht wird². Als Beispiel behandeln wir den schon exakt gelösten

¹ Eine genauere quantitative Untersuchung der hier vorliegenden Verhältnisse wird in der Diplomarbeit von Herrn WEIGERT durchgeführt.

² Die Methode besteht bekanntlich darin, daß in der SCHRÖDINGER-Gleichung das periodische Grundpotential weggelassen und statt dessen ein veränderter Massenwert des Elektrons verwendet wird.

Fall der Wellenlänge 3, in dem neben der Kopplung zwischen Elektron und Oszillator auch noch das Potential des ruhenden Grundgitters berücksichtigt wurde, und gehen dazu folgendermaßen vor: Der untere Teil (bis gut in die Mitte) der ungestörten Energiekurve des Elektrons im ruhenden Gitter wird durch eine Parabel angenähert und daraus die scheinbare Masse bestimmt. Dieser neue Massenwert m^* wird an Stelle des alten in den HAMILTON-Operator eingesetzt, wobei natürlich alle dimensionslosen Größen, in denen m vorkommt, entsprechend abgeändert werden. Außerdem wird in dem neuen HAMILTON-Operator das Potential des ruhenden Grundgitters völlig weggelassen. Mit diesem so

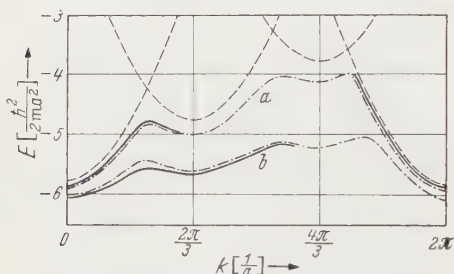


Fig. 8. 1 Oszillator, Wellenlänge 3, $\alpha = 1$, $\beta = 0$, $m^* = 1,2m$. — · — · — Bestimmt mit der Methode der scheinbaren Masse. a) $\gamma^{*2} = 1,44$ $\gamma^2 = 2,88$; b) $\gamma^{*2} = 0,9$.

gewonnenen HAMILTON-Operator führen wir nun wieder wie in Abschnitt 2 eine strenge Berechnung der dazugehörenden (tiefsten) Energiekurve $\tilde{\epsilon}(k)$ durch. Das Ergebnis für den Fall der stärkeren Kopplung $\gamma^2 = 0,2$ ist in der Kurve a von Fig. 8 wiedergegeben, die offenbar ganz erheblich von der exakten Kurve b (Fig. 5) abweicht. Der Anwendbarkeit der Methode der scheinbaren Masse in ihrer üblichen Form sind also durchaus Grenzen gesetzt, eine Tatsache, die in der Literatur keineswegs immer Beachtung findet¹. Wie aber ein Vergleich der eben gezeichneten Kurve a mit der Kurve a von Fig. 5 ergibt, weichen diese beiden Kurven nur wenig voneinander ab². Hiermit ist schon gezeigt, daß man nur die Kopplungskonstante geeignet zu vergrößern braucht, um eine recht gute Übereinstimmung mit der exakten Kurve zu erzielen.

Durch Probieren wurde nun nach einer so großen Kopplungskonstanten γ^* gesucht, daß auch die untere Kurve b gut wiedergegeben wird. Das Ergebnis wird durch Kurve b dargestellt. Da die Energiekurven sehr empfindlich vom Wert der Kopplungskonstanten abhängen, ließe sich eventuell durch eine geringfügige Vergrößerung von γ^* sogar noch eine bessere Übereinstimmung im Falle b erzielen.

Inwieweit das eben geschilderte Verfahren, statt des Grundpotentials eine effektive Masse und eine effektive Kopplungskonstante zu ver-

¹ Es sind vielmehr Voraussetzungen zu berücksichtigen (vgl. [10], [17]), die im wesentlichen besagen, daß das Störpotential, das dem streng periodischen Gitterpotential überlagert ist, örtlich langsam (gegenüber der Gitterkonstanten) variiert. Diese Voraussetzung ist im vorliegenden Beispiel ersichtlich nicht erfüllt.

² Um die Geringfügigkeit der Abweichung deutlich zu machen, haben wir an den Stellen größter Abweichung nochmals die exakten Kurven (in ausgezogenen Linien) eingezeichnet.

wenden, auch bei anderen, ebenfalls räumlich stark variierenden Wechselwirkungsansätzen mit Erfolg angewendet werden kann, muß indessen weiteren Untersuchungen überlassen bleiben.

4. Ein spezieller Variationsansatz.

Zur Behandlung der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitterschwingungen wurden neben der Störungsrechnung in letzter Zeit besonders Variationsverfahren

([5] bis [8]) herangezogen. Wir haben daher in den schon exakt gerechneten Fällen der Wellenlänge 3 und 8 auch noch einmal die Energiekurven mit einem solchen Variationsverfahren bestimmt. Das benutzte Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß in dem Reihenansatz (1.4) nur Koeffizienten mit $\nu_i = 0$ und $\nu_i = 1$ aufgenommen werden,

welche dann aus der bekannten Minimumsforderung für den Energieausdruck zu berechnen sind. In unseren beiden Beispielen eines Oszillators entspricht dies dem Fall, daß das Gleichungssystem (2.10) nur aus

zwei Gleichungen zwischen den Koeffizienten c_0, c_1 besteht, also der Zusammenhang zwischen ε und k durch eine Determinante zweiten Grades vermittelt wird. Die Ergebnisse¹ dieser Rechnung sind in den Fig. 9 und 10 dargestellt. Neben der (wegen des Minimalprinzips) ohnehin zu erwartenden Unterschätzung der energetischen Absenkung fällt auf, daß das Variationsverfahren in beiden Fällen — wenigstens in einem Bereich der Elektronenenergie $E_{El} \leq \hbar \omega$ — die Krümmung der Energiekurve zu groß, die scheinbare Masse des Elektrons also zu klein wiedergibt².

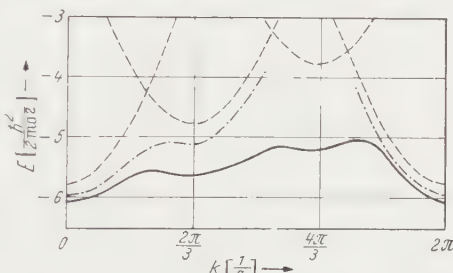


Fig. 9. 1 Oszillator, Wellenlänge 3. $\alpha=1$, $\beta=-4$, $\gamma^2=0,2$. — — — Mit Variationsverfahren bestimmt.

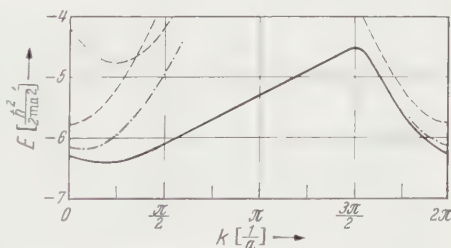


Fig. 10. 1 Oszillator, Wellenlänge 8. $\alpha=1$, $\beta=-4$, $\gamma^2=0,2$. — — — Mit Variationsverfahren bestimmt.

¹ Die gezeichneten Kurven entsprechen schon einer ziemlich starken Kopplung in dem Sinne, als bei einer etwa doppelt so großen Kopplungsstärke das Gitter nach Abschnitt 6 instabil wird.

² Zu ähnlichen Aussagen gelangte auch schon GROSS [9], der bei Verwendung des FRÖHLICHschen Wechselwirkungsansatzes praktisch unendlich viele Oszillatoren berücksichtigte.

5. Zur Renormalisierung der Schallgeschwindigkeit.

Verbindet man die ersten beiden Minima der unteren Kurven a bzw. b durch eine Gerade, so erkennt man, daß auch alle weiteren Minima, die bei Einschalten der Kopplung stetig aus den Scheiteln der Stützkurven hervorgegangen sind, auf dieser Geraden liegen. Dies legt den Gedanken nahe, daß man die Kurven a bzw. b nicht nur als „gestörte“ Kurven der hier gezeichneten Stützkurven auffassen kann, sondern auch als Kurven, welche aus anderen Stützkurven hervorgehen, die dichter oberhalb der gestörten Kurven liegen. Die gestörten Kurven würden dann durch eine nur kleine Störung aus diesen Stützkurven herauswachsen. Eine derartige Beschreibung würde bedeuten, daß man einen Teil der Wechselwirkung zwischen dem Elektron und der Gitterschwingung schon in den neuen Stützkurven erfaßt hat. Sieht man diese Stützkurven als ungestörte Kurven an, so muß man natürlich andere „Oszillator“-koordinaten¹ als zuvor verwenden, wobei diese neuen Oszillatorkoordinaten nicht nur von den alten Oszillatorkoordinaten, sondern auch noch von der bisherigen Elektronenvariablen abhängen werden. Wir werden dann erwarten können, daß durch diese neuen Koordinaten und die zugehörigen neuen ungestörten Eigenfunktionen auch schon das Mitlaufen des Elektrons mit der Schwingungsphase des Gitters, wenigstens zum Teil, mitberücksichtigt wird.

Die eben eingeführten Stützkurven sind um ein kleineres α' in der Energieskala gegeneinander verschoben. Dieses kleinere α' ($\sim \hbar \omega'$) bedeutet, daß das System Oszillator + Elektron langsamer schwingt als der Oszillator für sich, daß also die Schallgeschwindigkeit kleiner geworden ist. Stellt man sich auf den Standpunkt, daß erst die Eigenschaften des Gesamtsystems mit Wechselwirkung Realität besitzen², so dürfen wir also erst $v' \cdot \lambda$ als (beobachtete) Schallgeschwindigkeit ansprechen.

Es wurde nun die Rechnung mit einem geeigneten α' und einer verringerten Kopplungskonstanten durchgeführt. Wie sich ergab, wird

¹ Damit ist gleichzeitig die Einführung einer neuen „Elektronenkoordinate“ verknüpft, die ihrerseits wieder von der alten Elektronenkoordinate wie auch der alten Oszillatorkoordinate abhängt.

² An dieser Stelle tritt, wie uns scheint, bei der Behandlung der Gitterschwingungen ein wesentlicher Unterschied zwischen einem Isolator mit einem Überschußelektron und einem Metall zutage. Im ersteren Fall kommt dem Gitter auch ohne Anwesenheit des Elektrons eine wohldefinierte Frequenzverteilung der Gitterschwingungen zu, während im zweiten Fall die betrachteten Leitungselektronen ganz entscheidend an der Bindung, mithin insbesondere auch an dem numerischen Wert der Frequenzen beteiligt sind. Im letzteren Falle darf also eigentlich gar nicht von einer Schwingung der Gitterrümpfe (ohne Anwesenheit der Leitungselektronen) gesprochen werden, wie auch den Frequenzen α keinerlei physikalische Bedeutung zukommt. Erst durch den Renormalisierungsprozeß wird dann eine Beziehung zwischen den beobachteten Größen (hier α') und den ursprünglichen Größen (den α) hergestellt, wie dies aus der Quantenfeldtheorie ja geläufig ist.

— wie von Anfang an zu erwarten ist — der Kurvenverlauf in der Nähe der Minima befriedigend angenähert. Die Annäherung wird noch verbessert, wenn man für das „Elektron“ eine größere scheinbare Masse annimmt. Allerdings kann das Zwischenstück, also der Übergang von einem Oszillatorzustand (im neuen Sinne) zum anderen, anschaulich gesprochen also der Stoßprozeß, nicht genau wiedergegeben werden. Um Übereinstimmung zu erzielen, muß also auch der Wechselwirkungsansatz abgeändert werden. Dies ist auch gar nicht verwunderlich, weil ja die jetzt miteinander in Wechselwirkung stehenden Systeme gar nicht mehr Elektron und Gitterschwingung sind, sondern schon daraus zusammengesetzte Gebilde.

Es soll aber nun hier nicht unsere Aufgabe sein, nach geeignet abgeänderten Wechselwirkungsansätzen, etwa durch Probieren, zu suchen. Wir verweisen vielmehr auf eine Arbeit von FRÖHLICH [4], in der von einem etwas anderen und zwar wesentlich allgemeineren Standpunkt aus eine Renormalisierung der Schallgeschwindigkeit durchgeführt wird. FRÖHLICH geht dabei von dem Gedanken aus, eine kanonische Transformation derart durchzuführen, daß dadurch ein Großteil der „Energieabsenkung“ schon erfaßt wird. Nach dieser Transformation bleibt für die neuen Gebilde „Elektron“ und „Gitterschwingung“ eine SCHRÖDINGER-Gleichung übrig, die sich von der alten durch eine renormalisierte Schallgeschwindigkeit, eine renormalisierte Kopplungskonstante, ein abgeändertes Wechselwirkungsglied und eine neue scheinbare Masse des „Elektrons“ unterscheidet, Begriffe, auf die wir soeben von einer mehr anschaulichen Seite her ebenfalls geführt worden waren. Allerdings ist im Falle der Kurvenform von Fig. 6 eine Renormalisierung der Schallgeschwindigkeit in der oben von uns angegebenen Weise nicht ohne weiteres durchführbar. Man könnte hier etwa daran denken, das Anschmiegen der neuen Stützkurven an die exakte Kurve dadurch zu erreichen, daß diese neuen Stützkurven auch noch in der k -Richtung verschoben werden.

Auf die Aufgabe, die FRÖHLICHsche Untersuchung Schritt für Schritt modellmäßig in der oben skizzierten Weise zu verfolgen, können wir hier nicht eingehen, da man zweckmäßigerweise mit dem FRÖHLICHschen Wechselwirkungsglied rechnen müßte, was aber den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde.

6. Der Stabilitätsbereich des Gitters.

Wir hatten schon bemerkt, daß in Fig. 5, Wellenlänge 3, die Minima der Kurven a bzw. b auf je einer Geraden liegen. Wie wir weiter dieser Figur entnehmen können, wird diese Gerade mit wachsender Kopplungsstärke immer flacher. Es entsteht nun die wichtige Frage, ob diese Gerade vielleicht schon bei einer endlichen Kopplungskonstanten parallel

zur k -Achse wird: Steigert man nämlich in diesem Falle die Kopplung noch etwas, so werden die „angeregten“ Kurven die Energiekurven des Grundniveaus nach unten hin „überholen“, d. h. je höher der Anregungszustand des Gitters ist, desto größer ist die Energieabsenkung nicht nur dem ungestörten Energieverlauf gegenüber, sondern auch gegenüber dem tiefsten ungestörten Zustand. Dies bedeutet aber, daß das Gitter instabil wird. Wir wollen nun diese Instabilität auf einem etwas anderen Wege, der auch etwa die bei Wellenlängen 8 vorliegenden Verhältnisse erfaßt, dadurch nachweisen, daß wir die Konvergenz der Reihe (1.4) untersuchen. Dazu haben wir die Koeffizienten $c_\lambda(x)$ abzuschätzen, die aus der für einen Oszillator spezialisierten Gl. (2.10)

$$c_\lambda(x) = G_\lambda(x, 0) (\beta c_\lambda(0) + \gamma \sqrt{\lambda} c_{\lambda-1}(0) + \gamma \sqrt{\lambda+1} c_{\lambda+1}(0)) \quad (5.1)$$

zu berechnen sind. Die $c_\lambda(0)$ sind wiederum durch die Gleichungen

$$c_\lambda(0) = G_\lambda(0, 0) (\beta c_\lambda(0) + \gamma \sqrt{\lambda} c_{\lambda-1}(0) + \gamma \sqrt{\lambda+1} c_{\lambda+1}(0)) \quad (5.2)$$

bestimmt. Wir untersuchen das System für $\lambda \rightarrow \infty$: Unter Beachtung von $\kappa_\lambda = \sqrt{\varepsilon - \lambda} \propto$ gilt für große λ :

$$\frac{1}{2\kappa_\lambda} \frac{\sin \kappa_\lambda}{\cos \kappa_\lambda - \cos \kappa_\lambda} \approx \frac{1}{2|\lambda|^\alpha} \cdot \frac{e^{i\lambda \cdot \sqrt{\alpha}}}{-e^{i\lambda \cdot \sqrt{\alpha}}} \approx -\frac{1}{2|\lambda|^\alpha}$$

und damit läßt sich Gl. (5.2) nun schreiben:

$$c_\lambda(0) \approx -\frac{1}{2|\lambda|^\alpha} (\beta c_\lambda(0) + \gamma \sqrt{\lambda} c_{\lambda-1}(0) + \gamma \sqrt{\lambda+1} c_{\lambda+1}(0))$$

oder, da λ groß sein sollte:

$$c_\lambda(0) \approx -\frac{\gamma}{2|\lambda|^\alpha} (c_{\lambda-1}(0) + c_{\lambda+1}(0)). \quad (5.3)$$

Die Lösung dieser asymptotischen Gleichung lautet:

$$c_\lambda = \text{const } e^{\delta \lambda} (-1)^\lambda,$$

wobei δ nun aus der Gleichung

$$e^{-\delta} + e^\delta = \frac{2|\alpha|}{\gamma}, \quad \text{also aus } \operatorname{Cof} \delta = \frac{|\alpha|}{\gamma}$$

zu bestimmen ist.

Soll $\psi(x, b^*)$ für $x=0$ konvergieren, so muß notwendig $\lim_{\lambda \rightarrow \infty} |c_\lambda(0)| = 0$ sein. Dies ist dann und nur dann der Fall, wenn δ einen negativen Realteil besitzt und das ist genau dann möglich, wenn

$$\operatorname{Cof} \delta > 1, \quad \text{also wenn } \frac{|\alpha|}{\gamma} > 1$$

ist. Wir erhalten also die Aussage, daß die Lösung dann¹ und nur dann an der Stelle $x=0$ konvergiert, wenn²

$$\gamma < \sqrt{\alpha}. \quad (5.4)$$

Das Gitter ist also nur stabil¹, solange Bedingung (5.4) erfüllt ist.

Bezüglich der Frage, ob diese Divergenz etwa an unserem Lösungsverfahren liegt, können wir feststellen, daß ψ als Funktion der Oszillator-Koordinate q stetig und sogar zweimal differenzierbar sein muß, sich also ganz gewiß in eine für alle x und q konvergente Reihe nach den Oszillator-eigenfunktionen entwickeln lassen muß, zwischen deren Koeffizienten dann notwendig die Gln. (5.1) bestehen. Die Divergenz ist also zwangsläufig. Ferner wäre der Beweis noch in der Richtung zu vervollständigen, daß gezeigt wird, daß die Folge der c_λ nicht abbrechen kann, bevor die asymptotischen Gln. (5.3) überhaupt ins Spiel kommen. Der an sich nicht allzuschwierige, aber etwas umständliche Beweis sei hier indessen unterdrückt.

Es ist nun von besonderem Interesse, ob diese eben nachgewiesene Instabilität des Gitters vielleicht nur bei unserem speziellen Wechselwirkungsglied, etwa infolge der etwas ungewöhnlichen Eigenschaften der δ -Funktion auftritt, oder ob sie auch bei anderen Wechselwirkungsansätzen, insbesondere bei dem FRÖHLICHschen Wechselwirkungsansatz zu erwarten ist. Dieser letztere Ansatz ist, wie schon erwähnt, von GROSS² einer modellmäßigen Behandlung zugrunde gelegt worden. Wie GROSS bewiesen hat, konvergiert (bei festem k) seine Rechnung für alle Werte der Kopplungskonstanten. Allerdings besteht hier gegenüber unserem Modell der schon mehrfach betonte Unterschied in der Periodizitätseigenschaft der $\varepsilon(k)$ -Kurven. Dementsprechend haben wir bei GROSS zu untersuchen, wie sich seine Kurven für $k \rightarrow \infty$ verhalten. Aus den GROSSschen Kurven läßt sich entnehmen, daß die Minima der

¹ Wie sich aus den Gln. (5.1) unter Beachtung der Form (2.9) von $G_\lambda(x, 0)$ leicht ablesen läßt, konvergiert die Lösung sicher für alle x , wenn sie für $x=0$ konvergiert. Besitzt nun δ einen negativen Realteil, so konvergiert $\psi(0, b^*)$, da alle Oszillatoreigenfunktionen beschränkt sind, wie die geometrische Reihe. Mit diesem Konvergenzbeweis ist für die in [3] und in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Rechnungen eine mathematisch strenge Grundlage gegeben. Wie man sich überzeugt, ist hier wie auch in allen gezeichneten Kurven die Bedingung (5.4) erfüllt (mit Ausnahme von Kurve c der Fig. 4 in [3]; hier befinden wir uns gerade auf dem Konvergenzkreis, bei Mitnahme einer wachsenden Zahl von Koeffizienten würde sich die Energie immer weiter absenken). Wir finden es bemerkenswert, daß das Gitter noch stabil bleibt, obwohl, etwa in Fig. 10 [3], die übliche Störungsrechnung schon ganz unsinnige Resultate liefert. Offenbar trägt daran die Mitnahme eines Grundgitterpotentials die wesentliche Schuld, da durch sie eine ganz erhebliche Verzerrung der Stützkurven hervorgerufen werden kann.

² Überdies läßt sich auch zeigen, daß das Normierungsintegral $\int \psi^* \psi d\tau$ dann und nur dann existiert, wenn die Bedingung (5.4) erfüllt ist.

Kurven — zumindest in dem von ihm gezeichneten Bereich — genau wie bei uns auf einer Geraden liegen, die von einer genügend starken Kopplung an einen negativen Anstellwinkel erhält. Wenngleich sich bei GROSS auch keine Bemerkung über das Verhalten des Systems für $k \rightarrow \infty$ findet, so deutet unserer Ansicht nach alles darauf hin, daß die strenge „Linearität“ der Minima auch für $k \rightarrow \infty$ erhalten bleibt, so daß dem System für wachsende Anregungszustände des Oszillators immer tiefere Zustände zur Verfügung stehen, das Gitter also ebenfalls instabil wird¹. Ob auch bei den üblichen, in der BLOCHschen Leitfähigkeitstheorie benutzten Wechselwirkungsgliedern eine Instabilität des Gitters auftreten kann, wagen wir nicht zu entscheiden, da hierbei der am Schluß von Abschnitt 2 erwähnte Unterschied der Wechselwirkungsglieder durchaus von Wichtigkeit sein könnte.

Dagegen können wir bezüglich vieler Oszillatoren feststellen, daß hier das Gitter erst recht instabil wird, wenn es bei Berücksichtigung eines einzelnen Oszillators instabil wird. Der Nachweis für diese Behauptung läßt sich besonders leicht an dem eben besprochenen Beispiel von GROSS erbringen: Wir gehen dabei von der Bemerkung aus, daß die energetische Absenkung durch das Mitlaufen des Elektrons mit der Schwingungsphase des Gitters zustande kommt. Läßt man nun zunächst nur einen Oszillator in Wechselwirkung mit dem Elektron schwingen und fügt den anderen in unveränderter Schwingung hinzu, so heben sich die Beiträge zur potentiellen Energie des Elektrons infolge der periodisch veränderlichen Anziehung, die durch diesen Oszillator hervorgerufen wird, weg, da keinerlei Korrelation zwischen dem Elektron und diesem Oszillator besteht. Der eben dazugenommene Oszillator wie auch das Elektron und der erste Oszillator werden natürlich „in Wirklichkeit“ nun ihre Bewegungen derart einrichten, daß die mittlere potentielle Energie des Elektrons und sogar die Gesamtenergie noch weiter abnehmen. Im Falle mehrerer Oszillatoren wird daher die energetische Absenkung nur noch größer. Ist nun die Wechselwirkung so groß, daß für $k \rightarrow \infty$ die Energie des Systems Elektron + Oszillator 1 nach $-\infty$ geht, so geht die Gesamtenergie bei Wechselwirkung mit mehreren Oszillatoren erst recht nach $-\infty$, das Gitter wird also erst recht instabil.

Im Falle *vieler Elektronen* können indessen die Verhältnisse völlig anders liegen. Infolge der COULOMBSchen Abstoßung halten die Elektronen einen mittleren Abstand voneinander ein². Wir werden also er-

¹ Auf die von WENTZEL [18] für die Instabilität des Gitters angegebenen physikalischen Argumente wollen wir hier nicht zurückgreifen, da es uns in dieser Arbeit gerade darauf ankommt, auf Grund von exakten Rechnungen Aussagen zu erhalten. Überdies wurde von BARDEEN [13] die Instabilität des Gitters bezweifelt.

² Man vgl. hierzu die Arbeit von MACKE [19] und die Untersuchungen von BOHM und PINES [20].

warten müssen, daß nur ein Teil der Elektronen (wie bisher ein Elektron) der Schwingungsphase des Gitters folgt, während der andere Teil der Elektronen gerade an den Stellen erhöhter potentieller Energie zurückbleibt. Insgesamt ist also die Korrelation zwischen Gitter und Elektron geringer als bei *einem* Elektron, die mittlere Energieabsenkung ist also kleiner. Dementsprechend wird bei wachsender Kopplung Elektron—Gitterschwingung das Gitter nicht mehr so schnell instabil¹. Die hier auftretende Fragestellung weist darauf hin, daß zumindest in Metallen eine befriedigende Behandlung der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitterschwingungen unbedingt auch eine Berücksichtigung der COULOMBSchen Wechselwirkung zwischen den Elektronen notwendig macht.

Die zunächst naheliegende Vermutung, daß schon das PAULI-Verbot, das den Elektronen den Aufenthalt am gleichen Ort verbietet, für eine Stabilisierung ausreicht, wird durch Rechnungen mit dem eindimensionalen Plasmamodell von TOMONAGA nicht bestätigt [18].

Herrn Professor Dr. H. VOLZ danke ich für mehrere wertvolle Ratschläge.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein Dank für die Überlassung einer Rechenmaschine.

Literatur.

- [1] HAKEN, H.: Z. Naturforsch. **9a**, 228 (1954). — [2] GROSS, E. P.: Phys. Rev. **84**, 818 (1951). — [3] HAKEN, H.: Z. Physik **135**, 408 (1953). — [4] FRÖHLICH, H.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **215**, 291 (1952). — [5] FRÖHLICH, H., H. PELZER and S. ZIENAU: Phil. Mag. **41**, 221 (1950). — [6] GURARI, M.: Phil. Mag. **44**, 329 (1953). — [7] LEE, T. D., and D. PINES: Phys. Rev. **88**, 960 (1952); **92**, 883 (1953). — [8] LEE, T. D., F. E. LOW and D. PINES: Phys. Rev. **90**, 297 (1953). — [9] GROSS, E. P.: Phys. Rev. **88**, 153 (1952); **91**, 228 (1953). — [10] PEKAR, S. I.: Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle. Berlin: Akademie-Verlag 1953. Dort weitere Zitate. — [11] DRELL, S. D.: Phys. Rev. **79**, 845 (1950). — [12] FRÖHLICH, H.: Phys. Rev. **79**, 845 (1950). — [13] BARDEEN, J.: Rev. Mod. Phys. **23**, 261 (1951). Dort weitere Zitate. — [14] SINGWI, K. S.: Phys. Rev. **87**, 1044 (1952). — [15] HAKEN, H.: Z. Physik **138**, 56 (1954). — [16] FRÖHLICH, H.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **160**, 230 (1937). — [17] SLATER, J. C.: Phys. Rev. **76**, 1592 (1949). — [18] WENTZEL, G.: Phys. Rev. **83**, 168 (1951). — [19] MACKE, W.: Z. Naturforsch. **5a**, 192 (1950). — [20] BOHM, D., and D. PINES: Phys. Rev. **85**, 338 (1952); **92**, 609 (1953). — [21] NISHIYAMA, T.: Progr. Theor. Phys. **6**, 897 (1951).

Erlangen, Institut für Theoretische Physik.

¹ Man vgl. hierzu auch die Notiz von NISHIYAMA [21].

Elektronen-Doppelinterferenz unter Auslöschung des dritten Wellenfeldes.

Von

H. NIEHRS.

Mit 1 Figur im Text.

(Eingegangen am 22. Juni 1954.)

Herrn Professor Dr. MAX VON LAUE zum 75. Geburtstag am 9. Oktober 1954 gewidmet.

Nach der dynamischen Interferenztheorie kann es trotz starker Kopplung dreier Strahlen, d.h. Doppelinterferenz, vorkommen, daß nur zwei Wellenfelder auftreten, während das dritte ganz ausgelöscht ist. Dieser Fall wird analysiert und seine Bedeutung für die Strahlaufspaltung von Beugungsreflexen und die Kantenstreifung in elektronenmikroskopischen Kristallbildern diskutiert.

Einleitung.

Bei elektronenmikroskopischen Aufnahmen von gut ausgebildeten Kristallen beobachtet man bekanntlich $[I]$ im Interferenzfalle periodische Intensitätsstreifen parallel zu brechenden Kristallkanten, die von der Überlagerung zweier Wellenfelder im Kristall herrühren. Prüft man die Kristallstellungen, bei denen diese Streifungen besonders gut beobachtet sind, so fällt es auf, daß es sich häufig um solche Stellungen handelt, bei denen die Indizierung der verursachenden Interferenz zweifelhaft ist, d.h. es könnte auch eine Doppelinterferenz vorliegen. Im allgemeinen Falle einer Doppelinterferenz bilden sich jedoch nach der dynamischen Interferenztheorie drei Wellenfelder aus, was zur Folge hat, daß sich an der Kristallaustrittsfläche drei Nullwellen überlagern und die Intensität im Hellfeldbild in Richtung senkrecht zur brechenden Kante nicht mehr eine einfach periodische Funktion, sondern eine solche von der Form

$$J_0 + J_1 \cdot \cos 2\pi v_1 r + J_2 \cdot \cos 2\pi v_2 r + J_{12} \cdot \cos 2\pi (v_1 + v_2) r$$

ist, worin r die Ortskoordinate in der genannten Richtung ist. Es ist also bei starker Doppelinterferenz keine klare einfach periodische Streifung parallel zur Kante zu erwarten. Tatsächlich ist es nun aber auch im Falle der Doppelinterferenz möglich, daß nur zwei Wellenfelder auftreten, so daß man in diesem Spezialfall, der einer bestimmten Schar von Einfallsrichtungen entspricht, wieder die einfach periodische Intensitätsstreifung erhält.

Die relative Häufigkeit der oben charakterisierten Kristallstellungen innerhalb der Gesamtheit der beobachteten guten Streifenbilder scheint anzuzeigen, daß dem Fall der Doppelinterferenz mit Auslöschung des dritten Wellenfeldes bevorzugte Bedeutung zukommt, und es soll die Aufgabe des vorliegenden Aufsatzes sein, diesen Fall näher zu analysieren und Folgerungen für die Aufspaltung von Beugungsreflexen und die Kantenstreifung in Kristallbildern zu erörtern.

A. Charakterisierung des interessierenden Falles.

Wir knüpfen an die Darstellung und Bezeichnungsweise der dynamischen Interferenztheorie an, wie sie bei LAMLA [2] und bei v. LAUE [3] zu finden sind. Dort treten im Falle der einfachen Interferenz maßgeblich zwei Zahlen auf [3]

$$F\chi = \gamma_z - \mathfrak{A}_{z,z} - \gamma_0$$

$$A\chi = \mathfrak{S}_{0,z} - \gamma_0,$$

von denen die erste ein gewisses Maß für den Abstand des reziproken Gitterpunkts mit dem Indextripel g der verursachenden Interferenz von der Ausbreitungskugel ist¹ und die Rolle des Anregungsfehlers (vgl. BETHE [4]) spielt; die zweite ist ein gewisses Maß für die Abweichung des Wellenvektors der Nullwelle eines Wellenfeldes im Kristall von dem der Primärwelle infolge der Interferenz und kann (nach BETHE) als Anpassung bezeichnet werden. Für $A\chi$ ergeben sich aus der Dispersionsgleichung verschiedene Werte und damit verschiedene Werte der Vertikalkomponente des Nullwellenvektors (bis auf einen konstanten Faktor gleich \mathfrak{S}_0), bzw. verschiedene *Wellenfelder*.

Wir nehmen nunmehr an, daß zwei reziproke Gitterpunkte mit den Indextripeln g und h nahe der Ausbreitungskugel liegen können, so daß ihre Anregungsfehler unter Umständen nur von der Größenordnung des inneren Kristallpotentials φ sind², und definieren demgemäß (unter Verzicht auf die Abspaltung eines Faktors χ)

$$\left. \begin{aligned} F_n &= \gamma_n - \mathfrak{A}_{n,z} - \gamma_0 \\ A &= \mathfrak{S}_{0,z} - \gamma_0 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Es sollen also F_n für $n \neq 0$, g , h groß gegen φ sein, während F_g und F_h beliebig klein sein können. Im Falle einer solchen Doppelinterferenz lautet nun die Dispersionsgleichung bei deren Erfüllung das System der homogenen Amplitudengleichungen (vgl. v. LAUE [3], S. 271, Gl. (20.46)), nicht verschwindende Lösungen besitzt, für nichtstreifenden Einfall

¹ Vgl. Vorbemerkung zu Abschnitt C dieses Aufsatzes.

² Alle Potentialwerte φ , bzw. φ_n , sind relativ zu verstehen, d. h. bezogen auf die Strahlspannung.

unter Vernachlässigung von relativ kleinen Gliedern

$$\begin{vmatrix} 2\gamma_0 A & -\varphi_{-g} & -\varphi_{-h} \\ -\varphi_g & 2\gamma_g(A - F_g) & -\varphi_{g-h} \\ -\varphi_h & -\varphi_{h-g} & 2\gamma_h(A - F_h) \end{vmatrix} = 0, \quad (2)$$

worin die φ_n die FOURIER-Koeffizienten des (relativen) inneren Kristallpotentials φ sind. Die Gleichung hat drei Lösungen für A , aus denen im allgemeinen drei starke Wellenfelder im Kristall hervorgehen. Nach Auswertung der Determinante lautet die Gleichung in geeigneter Schreibweise

$$A \cdot [(A - F_g + T_g) \cdot (A - F_h + T_h^*) - (A - F_g + T_g) \cdot T_h^* - (A - F_h + T_h^*) \cdot T_g] - \left. \begin{aligned} & - (A - F_g + T_g) \cdot T_h^* T_0 - (A - F_h + T_h^*) \cdot T_g T_0^* = 0. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Darin wurde zur Abkürzung gesetzt

$$T_0 = \frac{\varphi_{g-0} \cdot \varphi_{0-h}}{2\gamma_0 \cdot \varphi_{g-h}}, \quad T_g = \frac{\varphi_{h-g} \cdot \varphi_{g-0}}{2\gamma_g \cdot \varphi_{h-0}}, \quad T_h = \frac{\varphi_{0-h} \cdot \varphi_{h-g}}{2\gamma_h \cdot \varphi_{0-g}}. \quad (4)$$

Die drei Definitionen ergeben sich durch zyklische Vertauschung der Indizes 0, g , h auseinander. Wir lassen Absorption im Kristall außer Betracht, so daß $\varphi_n^* = \varphi_{-n}$ gilt, und die Produkte

$$\left. \begin{aligned} T_0 T_g^* &= T_g T_0^* = \frac{\varphi_g \cdot \varphi_{-g}}{4\gamma_0 \gamma_g}, & T_0 T_h^* &= T_h T_0^* = \frac{\varphi_h \cdot \varphi_{-h}}{4\gamma_0 \gamma_h}, \\ T_g T_h^* &= T_h T_g^* = \frac{\varphi_{g-h} \cdot \varphi_{h-g}}{4\gamma_g \gamma_h} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

reelle Größen sind.

Aus der Gestalt der Gl. (3) ersieht man nun sofort, daß im Falle

$$F_g - T_g = F_h - T_h^* \quad (6)$$

eben dieser Wert für A eine Lösung der Dispersionsgleichung darstellt. Er ist im allgemeinen komplex und auch der konjugiert komplexe Wert $F_g - T_g^* = F_h - T_h$ ist dann eine Lösung der Gleichung, da diese reell ist.

Es läßt sich leicht zeigen, was hier nicht geschehen soll, daß die Bedingung (6) notwendig ist, wenn die Nullwelle eines der drei Wellenfelder verschwinden soll. Wir wollen nur beweisen, daß sie dafür hinreichend ist, und es soll unsere Aufgabe sein, das sich daraus ergebende Verhalten der Wellenfelder näher zu analysieren.

Eine merkliche Interferenz tritt bei Durchstrahlung überhaupt nur auf, wenn die reellen Zahlen F_g und F_h , die Parameter der Einstrahlungsrichtung, klein gegen 1 sind. Der durch Gl. (6) charakterisierte Fall, der einer bestimmten Schar von Einstrahlungsrichtungen entspricht, kann daher aus physikalischen Gründen jedenfalls nur eintreten, wenn $T_g - T_h^* \ll 1$ ist; für $\varphi_g = 0$, $\varphi_h, \varphi_{g-h} \neq 0$ und für $\varphi_h = 0$, $\varphi_g, \varphi_{g-h} \neq 0$ ist er also nie möglich.

Ferner liegt für $\varphi_g = \varphi_{g-h} = 0$ und für $\varphi_h = \varphi_{g-h} = 0$ die uns nicht interessierende Einfachinterferenz vor, bei der es sowieso nur zwei Wellenfelder gibt; für $\varphi_g = \varphi_h = 0$ tritt überhaupt kein Interferenzeffekt auf.

Damit nun die Bedingung (6) erfüllt ist, muß weiterhin $T_g - T_h^*$ und damit $T_g - T_h$ reell sein. Im Hinblick hierauf bleiben noch folgende Fälle zu unterscheiden:

- a) $T_g + T_h \neq 0$ mit $T_0 \neq 0$, d.h. $\varphi_g, \varphi_h, \varphi_{g-h} \neq 0$
- b) $T_g, T_h = 0$, $(T_g + T_h) T_0^* \neq 0$, d.h. $\varphi_{g-h} = 0$
- c) $(T_g + T_h) T_0^* = 0$.

Der letzte Fall hat für Durchstrahlung von Kristallen keine Bedeutung, da dann nach (5) γ_g/γ_h negativ sein müßte, was für eine der beiden Interferenzen den BRAGG-Fall bedeutet und streifenden Einfall erfordert. Wir lassen diesen Fall außer Betracht. Im Fall a) folgt aus (5), daß T_0 , T_g und T_h selbst reell sein müssen. Im Fall b) treten in den Gln. (3) und (6) nur noch die durch (5) definierten reellen Produkte $T_g T_0^*$ und $T_h T_0^*$, nicht mehr T_g und T_h einzeln auf, so daß man auch T_0 als reell betrachten kann. Bei Durchstrahlung eines Kristalls kann die Bedingung (6) also nur erfüllt sein, wenn T_0 , T_g , T_h reell sind.

Diese letzte Voraussetzung ist nun von selbst gegeben, sobald es sich um Kristallgitter mit einem Symmetriezentrum handelt. Für solche folgt nämlich aus der Darstellung des inneren Kristallpotentials in der Form

$$\varphi = \varphi_0 + 2 \cdot (\dots \pm |\varphi_g| \cdot \cos 2\pi(\mathbf{g}, \mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \pm |\varphi_h| \cdot \cos 2\pi(\mathbf{h}, \mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \pm \dots \pm |\varphi_{g-h}| \cdot \cos 2\pi(\mathbf{g} - \mathbf{h}, \mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \dots) \quad (7)$$

worin \mathbf{g} und \mathbf{h} Vektoren des reziproken Gitters, \mathbf{r} der variable Ortsvektor und \mathbf{r}_0 der Ortsvektor des Symmetriezentrums sind, daß (positive γ_n vorausgesetzt) T_0 , T_g , T_h positiv oder negativ reell sind je nach dem, ob vor den drei Gliedern der angeschriebenen Teilsumme eine gerade oder ungerade Anzahl von Minusvorzeichen auftritt, was von den Eigenschaften des Kristallgitters abhängt. Die Bedingung (6) kann also bei asymmetrischen Kristallgittern nicht für jede beliebige Doppelinterferenz durch passende Einstrahlungsrichtung erfüllt werden; bei symmetrischen Kristallgittern ist dies aber für jede Doppelinterferenz möglich, solange T_g und T_h klein gegen 1, genauer: im Bereich der realisierbaren Werte von F_g und F_h bleiben. Unsere weitere, unerläßliche Voraussetzung, daß T_0 , T_g , T_h reell sind, ist also praktisch keine starke Beschränkung.

Unser Interesse soll nun nicht nur dem Fall exakt erfüllter, sondern auch dem nur annähernd erfüllter Voraussetzung (6) gelten und es ist zweckmäßig, was erst das Ergebnis erkennen läßt, die Parameter F_g und

F_h der Einstrahlungsrichtung zu substituieren durch

$$\left. \begin{aligned} L &= T_g \cdot \frac{F_g + T_h}{T_g + T_h} + T_h \cdot \frac{F_h - T_g}{T_h + T_g} - \frac{F_g T_g - F_h T_h + 2 T_g T_h}{T_g + T_h} \\ \lambda &= -\frac{F_g + T_h}{T_g + T_h} + \frac{F_h + T_g}{T_h + T_g} = \frac{(F_h - T_h) - (F_g - T_g)}{T_g + T_h}, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

so daß

$$\left. \begin{aligned} F_g &= L - \lambda T_h - T_h \\ F_h &= L + \lambda T_g - T_g \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

wird. L ist ersichtlich symmetrisch, λ antisymmetrisch bezüglich einer Vertauschung der Indizes g und h . (Auf den oben angeführten Fall b) mit $T_g, T_h = 0$ kommen wir sogleich zurück.) Nach Durchführung dieser Substitution nimmt die Gl. (3) die Gestalt an

$$(A^2 - AL - ST_0) \cdot (A - L - \lambda(T_g - T_h) + S) - \lambda^2 A T_g T_h = 0 \quad (10)$$

mit der Abkürzung

$$S = T_g + T_h. \quad (11)$$

Die Bedingung (6) wird identisch mit $\lambda = 0$. Ist λ so klein, daß Glieder der Ordnung λ^2 vernachlässigt werden können, so hat Gl. (10) die drei Lösungen

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= \frac{1}{2} \cdot (L - \sqrt{L^2 - 4ST_0}) + 0(\lambda^2) \\ A_2 &= \frac{1}{2} \cdot (L + \sqrt{L^2 + 4ST_0}) + 0(\lambda^2) \\ A_3 &= L + \lambda(T_g - T_h) - S + 0(\lambda^2). \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Im Fall b) mit $T_g, T_h = 0$, $T_g T_0, T_h T_0 \neq 0$ können wir nicht λ , wohl aber λS als zweiten Parameter betrachten, da dieses Produkt ebenso wie L einen endlichen Wert hat, der aus den Definitionen (8) und (4) als $\lim_{(q_{g-h}=0)}$ folgt. Aus den Koeffizienten der Gl. (10) ersieht man, daß die Glieder der Ordnung λ^2 zu vernachlässigen sein werden, solange

$$\lambda^2 S^2 \text{ klein gegen } ST_0 \text{ oder klein gegen } L^2$$

ist.

Speziell für $L + \lambda(T_g - T_h) = S$, das ist $L = F_g + F_h$, läßt sich Gl. (10) übrigens auch für beliebige Größenordnung von λ sofort auflösen und es ist dann $A_3 = 0$.

B. Die Amplituden in den Wellenfeldern.

Im Falle der Doppelinterferenz kann jedes der drei in Frage kommenden Wellenfelder drei starke Wellen umfassen: eine Nullwelle mit der Amplitude u_0 , eine Interferenzwelle zum Indextripel g mit der Amplitude u_g und eine Interferenzwelle zum Indextripel h mit der Amplitude u_h . Diese Amplituden sind in jedem Wellenfeld durch ein

homogenes lineares Gleichungssystem miteinander verknüpft, deren Koeffizientendeterminante diejenige der Gl. (2) ist. Das Gleichungssystem ist nur lösbar mit den drei eben gefundenen Werten für A und aus jedem dieser Werte ergibt sich ein solches Wellenfeld mit jeweils verschiedenen Amplitudenverhältnissen innerhalb des Wellenfeldes. Die drei Gleichungen für die Amplitudenverhältnisse eines jeden Wellenfeldes sind zwar voneinander linear abhängig, jedoch je nach dem für A eingesetzten Wert bezüglich der Güte der Näherung nicht gleichwertig.

Betrachten wir zunächst die beiden Amplitudengleichungen

$$\left. \begin{aligned} \frac{\varphi_g}{2\gamma_g} \cdot u_0 &= (A - F_g) \cdot u_g - \frac{\varphi_{g-h}}{2\gamma_g} \cdot u_h \\ \frac{\varphi_h}{2\gamma_h} \cdot u_0 &= -\frac{\varphi_{h-g}}{2\gamma_h} \cdot u_g + (A - F_h) \cdot u_h \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Das Gleichungspaar ist symmetrisch bezüglich einer Vertauschung der Indizes g und h . Aus ihm ergeben sich für die Amplitudenverhältnisse die Werte

$$\left. \begin{aligned} \frac{u_g}{u_0} &= \frac{\varphi_g}{2\gamma_g} \cdot \frac{A - A_3 - \lambda T_h}{(A - A_3) \cdot (A - L)} + O(\lambda^2) \\ \frac{u_h}{u_0} &= \frac{\varphi_h}{2\gamma_h} \cdot \frac{A - A_3 + \lambda T_g}{(A - A_3) \cdot (A - L)} + O(\lambda^2) \\ \frac{u_g}{u_h} &= \frac{\gamma_h \varphi_g}{\gamma_g \varphi_h} \cdot \frac{A - A_3 - \lambda T_h}{A - A_3 + \lambda T_g} + O(\lambda^2) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Dabei ist vorauszusetzen $A \neq A_3$ und $A \neq L$. $A = L$ wäre eine Lösung der Gl. (10) nur für den ausgeschlossenen Fall c) $S \cdot T_0 = (T_g + T_h) T_0 = 0$, vgl. S. 91 oben. Die Gln. (14) gelten also für die aus $A = A_1$ und $A = A_2$ hervorgehenden Wellenfelder, nicht aber für das dritte Wellenfeld mit $A = A_3$. An den Quotienten in (14) sieht man, daß das Gleichungspaar (13) für dieses Wellenfeld in 0. Ordnung von λ linear abhängig ist, in 1. Ordnung von λ jedoch nicht mehr. Dies bedeutet, daß im dritten Wellenfeld u_0/u_g und u_0/u_h in erster Näherung verschwinden, während für u_g/u_h ebenfalls in erster Näherung

$$\frac{u_g}{u_h} = \frac{-\gamma_h \varphi_g T_h}{\gamma_g \varphi_h T_g} + O(\lambda) = -\frac{\varphi_{-h}}{\varphi_{-g}} + O(\lambda) \quad (15)$$

gilt. In den beiden ersten Wellenfeldern ist nach (14) u_g/u_h in erster Näherung das gleiche; im dritten Wellenfeld würde sich jedoch aus (15) derselbe Wert nur ergeben für $\lambda(T_g + T_h) = 0$. Nach den Grenzbedingungen ist nun die Summe gleich indizierter Wellen aus den drei Wellenfeldern (ausgenommen für das Indextripel 0) gleich 0. Schon aus dem Verhalten von u_g/u_h erkennt man daher, daß u_g und u_h selbst im dritten Wellenfeld in erster Näherung ausgelöscht sein müssen, während u_0 in diesem Wellenfeld sogar in höherer Näherung ausgelöscht sein muß.

Für genauere Aussagen über die Amplitudenverhältnisse im dritten Wellenfeld sind die Gln. (13) jedoch unbrauchbar und wir wählen statt ihrer das Gleichungspaar

$$\left. \begin{aligned} A_3 \cdot u_0 &= \frac{\varphi_{-g}}{2\gamma_0} \cdot u_g + \frac{\varphi_{-h}}{2\gamma_0} \cdot u_h \\ \frac{\varphi_h}{2\gamma_h} \cdot u_0 &= -\frac{\varphi_{h-g}}{2\gamma_h} \cdot u_g + (A_3 - F_h) \cdot u_h. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt für das dritte Wellenfeld

$$\left. \begin{aligned} \frac{u_g}{u_0} &= \frac{\varphi_g}{2\gamma_g} \cdot \frac{A_3 + T_0}{\lambda T_0 T_g} \cdot (1 + O(\lambda)) \\ \frac{u_h}{u_0} &= -\frac{\varphi_h}{2\gamma_h} \cdot \frac{A_3 + T_0}{\lambda T_0 T_h} \cdot (1 + O(\lambda)) \\ \frac{u_g}{u_h} &= -\frac{\varphi_{-h}}{\varphi_{-g}} \cdot \left(1 + \lambda \cdot \frac{A_3}{A_3 + T_0} + O(\lambda^2)\right). \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Das letzte Amplitudenverhältnis ergibt sich aus (16) mit höherer relativer Genauigkeit als die übrigen und insbesondere mit höherer Genauigkeit, als in (15) aus (13) erhalten werden konnte.

Wir gehen nun zur Bestimmung der Wellenamplituden selbst über. Die Wellenamplituden, die aus dem Wellenfeld (i) ($i = 1, 2, 3$) mit $A = A_i$ stammen, wollen wir mit dem oberen Index (i) bezeichnen. Die Grenzbedingungen an der Eintrittsfläche lauten, wenn wir Glieder der Größenordnung φ vernachlässigen und von streifendem Einfall absehen, so daß auch reflektierte Wellen zu vernachlässigen sind,

$$\sum_i u_0^{(i)} = 1, \quad \sum_i u_g^{(i)} = 0, \quad \sum_i u_h^{(i)} = 0, \quad (18)$$

wobei wir die Amplitude der primär einfallenden Welle gleich 1 annehmen. Diese Gleichungen liefern uns im Verein mit den Amplitudenverhältnissen innerhalb der Wellenfelder die Größen der Amplituden selbst. Die Ausrechnung ergibt insgesamt die folgenden Amplitudenwerte

$$\left. \begin{aligned} u_0^{(1)} &= \frac{A_2}{A_2 - A_1} + O(\lambda^2) \\ u_0^{(2)} &= \frac{A_1}{A_1 - A_2} + O(\lambda^2) \\ u_0^{(3)} &= \lambda^2 \cdot \frac{T_0 T_g T_h}{(A_3 + T_0)^2 \cdot (T_g + T_h)} + O(\lambda^3) \\ u_g^{(1)} &= \frac{\varphi_g/2\gamma_g}{A_1 - A_2} \cdot \left(1 - \lambda \frac{T_h}{A_1 - A_3}\right), & u_h^{(1)} &= \frac{\varphi_h/2\gamma_h}{A_1 - A_2} \cdot \left(1 + \lambda \frac{T_g}{A_1 - A_3}\right) \\ u_g^{(2)} &= \frac{\varphi_g/2\gamma_g}{A_2 - A_1} \cdot \left(1 - \lambda \frac{T_h}{A_2 - A_3}\right), & u_h^{(2)} &= \frac{\varphi_h/2\gamma_h}{A_2 - A_1} \cdot \left(1 + \lambda \frac{T_g}{A_2 - A_3}\right) \\ u_g^{(3)} &= \lambda \cdot \frac{\varphi_g/2\gamma_g}{A_3 + T_0} \cdot \frac{T_h}{T_g + T_h} \dagger, & u_h^{(3)} &= -\lambda \cdot \frac{\varphi_h/2\gamma_h}{A_3 + T_0} \cdot \frac{T_g}{T_g + T_h} \dagger. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

† Nach (12) ist $(A_3 + T_0) \cdot (T_g + T_h) = -(A_1 - A_3)(A_2 - A_3) + O(\lambda)$.

Mit Ausnahme von $u_0^{(3)}$, das im Glied mit λ^2 noch richtig angegeben ist, enthalten die angegebenen Ausdrücke für die Wellenamplituden Fehler der Größenordnung λ^2 . Während die beiden ersten Wellenfelder, obere Indizes (1) und (2), im allgemeinen je drei starke Wellen, untere Indizes 0, g, h enthalten, deren Amplituden von der Größenordnung der primären sind, bleiben im dritten Wellenfeld die Interferenzwellen $u_h^{(3)}$ und $u_g^{(3)}$ schwach proportional λ , die Nullwelle $u_0^{(3)}$ sogar schwach wie λ^2 ! Bei exakter Erfüllung der Bedingung (6), d. h. $\lambda = 0$, ist das ganze dritte Wellenfeld ausgelöscht; bei angenäherter Erfüllung, wenn die Interferenzwellen noch schwach sind, kann unter Umständen immer noch dessen Nullwelle als ausgelöscht betrachtet werden.

In den Gln. (19) wären nun noch die Werte von A_1, A_2, A_3 nach (12) einzusetzen. Aus der Struktur der Ausdrücke (12) und (19) für die ersten beiden Wellenfelder erkennt man, daß sie für die Interferenzwellen in erster Näherung, für die Nullwellen sogar in zweiter Näherung, ganz analog denjenigen gebaut sind, die für Einfachinterferenz gelten. An Stelle der Größe F_g , bzw. F_h , dort ($F\chi$ bei v. LAUE [3]) tritt hier L ; an Stelle von $T_0 T_g$, bzw. $T_0 T_h$, dort ($a_g a_{-g} \chi^2 / 4\gamma_0 \gamma_g$ bei v. LAUE) tritt hier $T_0 (T_g - T_h)$. Die Konsequenzen hieraus sollen im nächsten Teil gezogen werden.

*C. Auswirkung auf die Strahlenaufspaltung durch
Interferenzbrechung an Kristallen und auf die Kantenstreifung
in elektronenmikroskopischen Kristallbildern.*

Es mögen einige Bemerkungen zur begrifflichen und anschaulichen Bedeutung der hier verwendeten Größen F_n und T_n vorausgeschickt werden. Diese Bemerkungen sind so zu verstehen, daß sie theoretisch nicht ganz streng, für die folgenden Betrachtungen und die meisten praktischen Anwendungen aber mit hinreichender Näherung gelten, da die relativen Abweichungen selbst nur von der kleinen Größenordnung q_0 und F_n sind.

In den Definitionen (4) für T_n ist φ_n , wie schon auf S. 90 oben bemerkt, der FOURIER-Koeffizient des relativen inneren Potentials zum Indextripel n . γ_n ist der Cosinus des Winkels zwischen innerer Normalen zur Eintrittsfläche und dem Interferenzstrahl zum Indextripel n ; γ_0 ist der entsprechende Winkelcosinus des Primärstrahls. Die drei Wellen im Kristall zum gleichen unteren Index haben nur hier zu vernachlässigende Richtungsunterschiede.

F_n ist der in Richtung der inneren Normalen zur Eintrittsfläche gemessene „Abstand“ des reziproken Gitterpunkts zum Indextripel n von der Fläche der Ausbreitungskugel, und zwar bezogen auf deren Radius, also dividiert durch die primäre Wellenzahl k . Infolgedessen ist $\gamma_n F_n$ der radial gemessene (wirkliche), relative Abstand dieses Gitterpunkts

von der Ausbreitungskugelfläche. Wir nennen dieses Produkt den Anregungsfehler des betreffenden Gitterpunkts, bzw. der entsprechenden Interferenz (vgl. [5], [6]). Er ist positiv für einen Gitterpunkt innerhalb und negativ für einen Gitterpunkt außerhalb der Ausbreitungskugel und hängt nur von der Einfallsrichtung des Primärstrahls gegen das Kristallgitter, nicht aber von der Lage der Kristallgrenzflächen ab. Darin ist seine hervorragende begriffliche Bedeutung bei der Behandlung von Interferenzerscheinungen an wirklichen Einkristallen mit mehreren Grenzflächen zu sehen. Dazu kommt folgender Gesichtspunkt.

Die Winkelcosinusse γ_n sind wegen der Kleinheit der Beugungswinkel bei Elektronenstrahlen üblicher Energie und Interferenzen niedriger Ordnung nahezu gleich groß; sie unterscheiden sich absolut nur um Beträge der Größenordnung 0,02. Diese Unterschiede spielen eine nur geringfügige Rolle, solange nicht streifender Einfall vorliegt, jedenfalls also bei Durchstrahlung von Kristallen, wo der Strahlquerschnitt von streifend ein- oder austretenden Teilbündeln entsprechend klein ist. Setzen wir demzufolge in erster Näherung alle γ_n gleich groß ($\sim \gamma_0$) an, so erscheinen in den diesem Aufsatz zugrunde liegenden Amplitudengleichungen (13) und (16) mit der Koeffizientendeterminante von (2) und damit in sämtlichen Gleichungen dieses Aufsatzes als bekannte Koeffizienten lediglich innere Potentiale φ_n und Anregungsfehler $\gamma_n F_n$. Infolgedessen sind, solange nicht streifender Einfall vorliegt, alle bisherigen Ergebnisse, insbesondere die Intensitäten und die Werte von $\gamma_n A_n$, in erster Näherung unabhängig von der Lage der Kristallgrenzflächen. Es darf daher für die folgenden Betrachtungen ignoriert werden, daß die Größen F_n und T_n umgekehrt proportional zu γ_n sind, und die F_n können als stellvertretend für die Anregungsfehler, die Größen $P_n = 2 \cdot \sqrt{T_0 T_n}$ und $2T_n$ als stellvertretend für Interferenzpotentiale, bzw. multipliziert mit Potentialverhältnissen, ($n = g, h$) betrachtet werden.

Nach den Ergebnissen des vorigen Teils stellt L für die beiden starken Wellenfelder einen „effektiven Anregungsfehler“ dar, wie F_g bei der Einfachinterferenz zum Indextripel g . Für $L = 0$ treten ihre Interferenzwellen am stärksten auf und die beiden Wellenfelder werden gleich stark. Mit zunehmendem L werden ihre Interferenzwellen immer schwächer und in noch höherem Maße die Nullwelle des einen der beiden Wellenfelder, während die des anderen der primären Intensität zustrebt. Als „effektives Interferenzpotential“ tritt dabei $\sqrt{P_g^2 + P_h^2}$ statt P_g bei der Einfachinterferenz auf; es ist also größer als jedes der beiden einfachen Interferenzpotentiale P_g und P_h . Die beiden starken Wellenfelder zeigen dieses Verhalten nicht nur für $\lambda = 0$, sondern auch noch, wenn λ^2 in den Intensitätsverhältnissen vernachlässigt werden kann.

In der Nähe einer Doppelinterferenz kann nun die Einfallsrichtung des Primärstrahls (bzw. die Kristallstellung) durch die zwei Parameter F_g

und F_h oder auch durch L und λ umkehrbar eindeutig ausgedrückt werden¹. In Fig. 1 wird jede Einfallsrichtung in der Nähe einer solchen Doppelinterferenz durch einen Punkt mit den rechtwinkligen Koordinaten F_g, F_h dargestellt. Längs der Achse $F_g=0$ ist der Anregungsfehler für die Einfachinterferenz g , längs der Achse $F_h=0$ ist der Anregungsfehler für die Einfachinterferenz h gleich 0. Der Nullpunkt dieses Systems ist durch einen kleinen Kreis bezeichnet. Ferner sind einige Richtungsscharen als Geraden eingetragen, in denen L , oder A_3 bestimmte Werte haben. Die Gestalt dieses Diagramms hängt nur von $|\varphi_{g-h}|$ und von $|\varphi_h|^2 \gamma_h / |\varphi_g|^2 \gamma_g = T_g/T_h$ ab. Mit φ_{g-h} ändert es sich äquiform und in den Strecken proportional zu φ_{g-h} . Für $T_g=T_h$ läuft die Gerade $\lambda=0$ durch den Nullpunkt 0 und das große Trapez, gebildet aus den Geraden $L=0, A_3=0, \lambda=+1$ und $\lambda=-1$, wird zu einem Quadrat.

Wird der Kristall so gedreht, daß stets $\lambda=0$ bleibt, so bleibt das dritte Wellenfeld ständig ganz ausgelöscht. Im Kreuzungspunkt der Geraden $\lambda=0$ und $L=0$ haben wir die Einfallsrichtung stärkster Doppelinterferenz unter Auslöschung des dritten Wellenfeldes. Längs der

Richtungsschar $\lambda=0$ ist der Winkelbereich, in dem eine vorgegebene Mindestintensität der Interferenzwellen und der schwächeren Nullwelle herrscht, proportional zu $|P_g^2 + P_h^2|$, während er für die Einfachinterferenzen in den Drehrichtungen senkrecht zu F_g , bzw. F_h , nur proportional zu P_g , bzw. P_h , ist. Beim Vergleich in den genannten Drehrichtungen ist dieser Winkelbereich also im betrachteten Fall der Doppelinterferenz größer als im Fall der Einfachinterferenzen.

Für die Interferenzbrechung bei Elektronenbeugung bedeutet dies im Fall der Doppelinterferenz unter Auslöschung des dritten Wellenfeldes: Es treten die Interferenzstrahlen zum Indextripel g und h gleichzeitig auf. Beide sind in je nur zwei Strahlen (für ein Grenzflächenpaar des Kristalls) aufgespalten wie bei der Einfachinterferenz. Jedoch ist die Aufspaltung bei vorgegebenen Intensitäten, d.h. bei Bedingungen,

¹ bzw. allgemeiner λS statt λ .

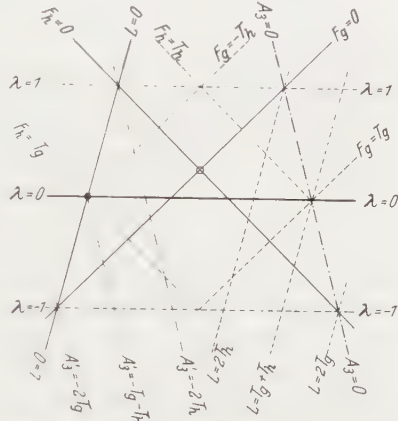


Fig. 1. Einstrahlungsrichtungen nahe einer Doppelinterferenzstellung in Koordinaten F_g, F_h , bzw. L, λ . $F_g=0$ und $F_h=0$ Richtungsscharen stärkster Einfachinterferenz (g), bzw. (h), [„Kirkuchi-Linien“ (— g), bzw. (— h)]. — $\lambda=0$ Richtungsschar der Auslöschung des dritten Wellenfeldes; • Richtung der stärksten Doppelinterferenz innerhalb dieser Schar. Die Geraden $A_3^* = L + \lambda \cdot (T_g - T_h) - S = \text{const.}$ sind die Tangenten an die (nicht gezeichneten) Kurven $A_3 = \text{const.} \neq 0$ in den Punkten $\lambda=0$.

die eine bestimmte Güte der Beobachtbarkeit garantieren, im Verhältnis $|P_g^2 + P_h^2/P_g|$ größer als bei der Einfachinterferenz zu g . Bei vorgegebenem Anregungsfehler, der aus der Aufspaltungsfigur des Beugungsreflexes unmittelbar gemessen werden kann [5], [6], wird die von den Interferenzpotentialen P_g und P_h herrührende Aufspaltung so verändert, daß man für den Interferenzstrahl g

$$P_g^2 + P_h^2 + L^2 - F_g^2 = P_g^2 + P_h^2 + T_h^2 + 2F_g T_h + O(\lambda) \quad (20)$$

als scheinbaren Wert für P_g^2 messen würde, wenn man nach der Formel für die Einfachinterferenz ohne Berücksichtigung der Interferenz h auswerten würde.

Auch die mit dem mittleren Potential φ_0 verknüpfte Aufspaltung [5], [6] $c \cdot \varphi_0$ verändert sich durch Mitwirkung des effektiven Anregungsfehlers zu

$$c \cdot (\varphi_0 + \gamma_g (L - F_g)) = c \cdot (\varphi_0 + \gamma_g T_h) + O(\lambda) \quad (21)$$

für den Interferenzstrahl g . Die Änderung dieser Aufspaltung ist also unabhängig von L . (Daß sie nur von λ abhängt, gilt übrigens auch für große Werte von λ , solange $F_g \gg \varphi$.) Die durch (21) dargestellte Änderung der mit dem mittleren Potential verknüpften Aufspaltung herzu-leiten oder näher zu begründen, würde an dieser Stelle zu weit führen. Sie läßt sich aus der Theorie der Interferenzbrechung für einen Interferenzstrahl zum Indextripel g , wenn starke Einfachinterferenz zum Indextripel h ($\neq g$) vorliegt [6], durch Einsetzen des hier gewonnenen effektiven Anregungsfehlers L an Stelle von F_h beweisen.

Auf die Kantenstreifung in elektronenmikroskopischen Kristallbildern (vgl. den theoretischen Aufsatz [7]) wirkt sich der betrachtete Fall in folgender Weise aus: Trotz starker Doppelinterferenz treten nur zwei sich überlagernde Nullwellen auf. Zumindest im Hellfeldbild erscheint daher eine einfach periodische Streifung parallel zu den brechenden Kristallkanten wie bei der Einfachinterferenz. Die Streifenperiode im optimalen Fall größter periodischer Intensitätsschwankung ist wegen des höheren effektiven Interferenzpotentials kleiner als im Fall der Einfachinterferenzen g und h , und zwar um den Faktor $P_g/|P_g^2 + P_h^2|$, bzw. $P_h/|P_g^2 + P_h^2|$. Der Winkelbereich (in der Drehrichtung $\lambda=0$), in dem eine periodische Streifung noch mit einer bestimmten Mindest-Intensitätsschwankung (Mindestkontrast) auftritt, ist umgekehrt im Verhältnis $|P_g^2 + P_h^2/P_g|$, bzw. $|P_g^2 + P_h^2/P_h|$, größer als im Falle der entsprechenden Einfachinterferenzen.

Für diese Vergleiche hatten wir bei Doppelinterferenz Drehung längs $\lambda=0$, bei den Einfachinterferenzen Drehung des Kristalls senkrecht zu $F_g=0$, bzw. $F_h=0$, angenommen. Parallel zu diesen letzten Geraden bleibt für die Einfachinterferenzen die Interferenzstrahlintensität unver-

ändert. Dies würde bei der Doppelinterferenz einer Drehrichtung längs einer Geraden $L = \text{const}$ entsprechen. Bei einer solchen Drehung ändern sich die Verhältnisse durch das Erscheinen des dritten Wellenfeldes und seinen Einfluß auf die anderen beiden Wellenfelder. Ein quantitativer Vergleich bei einer Kristalldrehung in dieser Richtung ist beschränkt durch die Voraussetzung $\lambda^2 \ll 1$, die der vorliegenden Analyse zugrunde gelegt worden ist. Man kann nur sagen, daß, wenn λ innerhalb dieser Voraussetzung schon beachtliche Werte annimmt, die Intensität der Interferenzwellen des dritten Wellenfeldes (beobachtbar bei Elektronenbeugung) und die Amplitude seiner Nullwelle (Störungsglied für die einfach periodische Streifung in Kristallbildern) oft noch sehr schwach bleiben werden. Im Fall $L = 0$ wird nach (19) und (12) $u_0^{(1)} = u_0^{(2)} = \frac{1}{2}$ und

$$\frac{u_0^{(3)}}{u_0^{(1)}} = \frac{2\lambda^2 T_0 T_g T_h}{(T_g + T_h - T_0)^2 \cdot (T_g + T_h)}. \quad (22)$$

Für die Doppelinterferenz zu den Indextripeln $(02\bar{2})$ und $(\bar{2}20)$ an kubischen Kristallgittern mit einer Einstrahlungsrichtung nahezu in (111) -Richtung haben wir z. B. $T_0 \sim T_g \sim T_h$, also

$$\frac{u_0^{(3)}}{u_0^{(1)}} = \lambda^2 \quad (23)$$

und für $\lambda = 0,3$ bleibt dieses Amplitudenverhältnis noch bei etwa 0,1; für größere Werte von λ lassen sich nach den Voraussetzungen keine unanfechtbaren Aussagen mehr machen. Je nach den in Frage kommenden Potentialwerten werden die Verhältnisse sehr verschieden liegen. Zu beachten ist, daß sich nach (22) beträchtliche Amplituden für $u_0^{(3)}$, auch schon bei kleinen Werten von λ , ergeben können, wenn $T_0 \sim T_g + T_h$ ist, d. h. nach (4), wenn für die Interferenzpotentiale die Näherung

$$\frac{1}{\varphi_{g-h}^2} \sim \frac{1}{\varphi_g^2} + \frac{1}{\varphi_h^2} \quad (24)$$

gilt.

Lediglich für eine bestimmte Schar von Einfallsrichtungen quer zu $\lambda = 0$ ließen sich noch für große Werte von λ praktisch einfache und überschaubare Aussagen über das dritte Wellenfeld und seinen Einfluß auf die anderen beiden Wellenfelder machen, nämlich wenn

$$\left. \begin{aligned} L + \lambda(T_g - T_h) &= T_g + T_h, \quad \text{d. i.} \quad L = F_g + F_h \\ F_g T_h + F_h T_g &= 2T_g T_h \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

ist, vgl. Fig. 1. Dann wird zufolge von (10) für beliebig große λ

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= \frac{1}{2} \cdot (L - \sqrt{L^2 + 4(S T_0 + \lambda^2 T_g T_h)}) \\ A_2 &= \frac{1}{2} \cdot (L + \sqrt{L^2 + 4(S T_0 + \lambda^2 T_g T_h)}) \\ A_3 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Eine Diskussion der sich dann ergebenden Intensitäten ist ohne weiteres möglich, überschreitet aber den Rahmen des Themas.

Über die statistische Bedeutung der hier behandelten Kristallstellungen kann daher an Hand der rechnerischen Analyse über die Intensitäten des dritten Wellenfeldes nicht geurteilt werden. Bedenkt man aber, daß bei Pulveraufnahmen stets eine sehr große Vielfalt von Kristallstellungen vorhanden ist, und nur günstige ins Auge fallen, so könnte man sich denken, daß bei geringer Nachjustierung gerade die hier betrachteten Doppelinterferenzstellungen durchaus nicht selten zur fixierten Beobachtung gelangen.

*D. Zusammenhang mit der von FUES und WAGNER
untersuchten „Doppelanregung“ und „Umweganregung“.*

Den Fall der Kopplung dreier Strahlen (Doppelinterferenz) haben FUES und WAGNER [8]¹ mit der Einschränkung analysiert, daß nur zwei der drei Strahlen „stark gekoppelt“ sind. In unserer Bezeichnungsweise bedeutet dies die Voraussetzung (z.B.) $F_h \gg \varphi$. Ist darüber hinaus $F_g \sim \varphi$ (also $F_g - F_h \gg \varphi$), so sprechen diese Verfasser² von Doppelanregung; ist dagegen $F_g - F_h \sim \varphi$ (also $F_g \gg \varphi$), so sprechen sie von Umweganregung. Im Bereich $\lambda \ll 1$, der zur Umweganregung gehört, und $F_h \gg \varphi$, d.h. $L \gg \varphi$, überlappen sich die Geltungsbereiche der dort und hier untersuchten Fälle und die Formeln (12) für A_2 und A_3 entsprechen den Formeln (29) und (42) bei FUES und WAGNER.

¹ In dieser Arbeit werden mit Doppelanregung und Umweganregung spezielle Fälle der Doppelinterferenz bezeichnet, vgl. weiteren Text. Auch die Bezeichnungen „Kopplungsstärke“ und „Umweganregung“ werden von verschiedenen Autoren offensichtlich nicht in einheitlichem Sinne gebraucht. Die zwischen einem Strahl g und einem Strahl h übertragene Intensität wird wesentlich bestimmt durch die Größe

$$\frac{\varphi_{g-h} \cdot \varphi_{h-g}}{\gamma_g \gamma_h (F_g - F_h)^2}$$

($F_0 = 0$). Versteht man unter Kopplungsstärke etwa diesen wechselseitig übertragenen Intensitätsanteil, so ist „starke Kopplung“ zwar eine symmetrische, nicht aber eine transitive Beziehung zwischen Strahlen. Bei $F_g \sim F_h \sim \varphi_g \sim \varphi_{g-h} \gg \varphi_h$ tritt z.B. der Fall ein, daß die Strahlen 0 und g , auch die Strahlen g und h , nicht aber 0 und h stark gekoppelt im eben erklärten Sinne sind, so daß der Interferenzstrahl h seine (starke) Intensität wirklich nur auf dem „Umweg“ über den Interferenzstrahl g bezieht. In diesem Sinne spricht v. LAUE [3] (S. 271 und 372) von Umweganregung.

² Die Arbeit behandelt zwar nur den Fall fast senkrechter Einstrahlung auf die Kristallgrenzfläche; dies erzeugt indessen nur eine geringfügige mathematische Vereinfachung gegenüber dem allgemeineren Fall, der nur streifenden Einfall ausschließt. Nach Mitteilung der Verfasser enthält ihre Gl. (42), S. 10, einen Druckfehler im Vorzeichen, der entsprechend der gleichgebauten Gl. (29), S. 8, zu korrigieren ist.

FUES und WAGNER haben ihre Ergebnisse dazu verwendet, den Verlauf der von KOSSEL und MÖLLENSTEDT [9] beobachteten Nebenmaximastreifen im konvergenten Elektronenbündel näher zu erklären. In dessen Interferenzreflex zum Indextripel h ist die Intensität

$$J = \sum_n u_h^{(n)} \cdot e^{-2\pi i k D A_n} \quad (27)$$

des sich beim planparallelen Kristall aus den Wellen im Kristall zusammensetzenden Interferenzstrahls h eine von der Einfallsrichtung stark abhängige Funktion (D die Kristalldicke, A_n die durch Interferenzbrechung hervorgerufenen Anpassungen, vgl. Teil A). Dieser Intensitätsfunktion entspricht eine Intensitätsverteilung im Feld der Koordinaten F_g, F_h , Fig. 1, mit einer wellenförmigen Streifung, die im großen und ganzen in Richtung $F_h = \text{const}$ und mit den Minima in den Linien $F_h = \left| (m/kD)^2 - 4 T_0 T_g \right|$ verläuft. In der Nähe der Geraden $F_g = 0$ (Doppelanregung) und in der Nähe der Geraden $F_h - F_g = 0$ (Umweganregung) jedoch treten die von KOSSEL und MÖLLENSTEDT beobachteten und von FUES und WAGNER genauer untersuchten Streifenverbiegungen auf. Insbesondere ist von FUES und WAGNER näher erörtert worden, warum man auch in der Nähe dieser Kreuzungen mit den erwähnten Geraden trotz drei größenordnungsmäßig gleich starken Wellen [$n = 1, 2, 3$ in (27)] noch eine einfach periodische Streifung erhält. Beim Vorliegen einer Doppelinterferenz mit im allgemeinen drei zu berücksichtigenden Wellen zum gleichen Interferenzindex läßt sich die Intensität J (27) auch in der Form schreiben

$$J = |u_h^{(3)}|^2 \cdot [1 + |f(w, \beta)|^2 + 2 \cdot |f(w, \beta)| \cdot \cos(\alpha + g(w, \beta))], \quad (28)$$

worin f und g reelle Funktionen, $w = u_h^{(1)}/u_h^{(3)}$,

$$\alpha = \pi k D (2 A_3 - A_1 - A_2), \quad \beta = \pi k D (A_2 - A_1) \quad (29)$$

bedeuten. Speziell für den von FUES und WAGNER untersuchten Bereich F_h wird nun in erster Näherung (bei geeigneter Numerierung der Wellenfelder)

$$w \text{ und } \beta \text{ nur abhängig von } \begin{cases} F_g \text{ bei } F_h - F_g \gg \varphi \text{ (ebenso bei } F_g \sim \varphi) \\ F_h - F_g \text{ bei } F_h - F_g \sim \varphi, \end{cases}$$

während

$$\alpha = \begin{cases} \pi k D \cdot (2F_h - F_g) & \text{bei } F_h - F_g \gg \varphi \text{ (ebenso bei } F_g \sim \varphi) \\ \pi k D \cdot (2F_h - (F_h - F_g)) & \text{bei } F_h - F_g \sim \varphi \end{cases}$$

und $|u_h^{(3)}| = \text{const}/|F_h|$ sind. Für einen festgehaltenen Wert von F_g , bzw. $F_h - F_g$, wird also J nach (28) — abgesehen von einem langsam veränderlichen Faktor — eine einfach periodische Funktion von F_h und der

Streifenverlauf kann durch die Gleichung

$$\alpha + g(w, \beta) = \text{const}$$

beschrieben werden.

In etwas anderer Weise gestatten es die Formeln (12) und (19) durch Einsetzen in (27) oder (28) den Verlauf der Intensitätsfunktion in der Nähe der ganzen Geraden $\lambda=0$, auch bei starker Kopplung aller drei Strahlen, zu bestimmen. Hier gibt es nur zwei starke Wellenfelder, obere Indizes (1) und (2), so daß ebenfalls eine einfach periodische Streifung auftreten muß. Ihre Intensitätsminima liegen nämlich unabhängig von λ^1 bei $\sin \beta = 0$, d. h. längs der Linienstücke $L = \sqrt{(m/kD)^2 - 4T_0(T_g + T_h)}$, und die Streifenstücke im betrachteten Bereich passieren die Gerade $\lambda=0$ in Richtung $L = \text{const}$. Freilich hat der Geltungsbereich der so gewonnenen Intensitätsfunktion entsprechend unserer Voraussetzung $\lambda \ll 1$ quer zu jener Geraden nur eine Breite, die klein ist gegen die Streifenperiode in Richtung der Geraden. Aus diesem Grunde erscheint es zur Zeit nicht lohnend, die Berechnung der Intensitätsfunktion über den Geltungsbereich der Überlegungen von FUES und WAGNER hinaus auch bei starker Kopplung aller drei Strahlen, also in nächster Nähe des Schnittpunktes dreier Ausbreitungskugeln, durchzuführen. Die Auflösungen in den Streifenbildern des konvergenten Elektronenbündels sind nicht so hoch, daß eine Anwendung der theoretischen Ergebnisse sinnvoll wäre.

Fräulein Dr. A.-M. D'ANS (Abteilung Prof. Dr. E. RUSKA) habe ich für die fortlaufende, förderliche Mitteilung experimenteller Ergebnisse zu danken.

Literatur.

- [1] HEIDENREICH, R. D.: Phys. Rev. **62**, 291 (1942). — KINDER, E.: Naturwiss. **31**, 149 (1943). — KOSSEL, W.: Naturwiss. **31**, 323 (1943). Weitere Literaturangaben in [7]. — [2] LAMLA, E.: Ann. Phys. **32**, 178, 225 (1938). — [3] LAUE, M. v.: Materiewellen und ihre Interferenzen. Leipzig 1948. — [4] BETHE, H.: Ann. Phys. **87**, 55 (1928). — [5] ALTENHEIN, H. J., K. MOLIÈRE u. H. NIEHRS: Naturwiss. **39**, 447 (1952). — [6] MOLIÈRE, K., u. H. NIEHRS: Z. Physik **137**, 445 (1954). — [7] NIEHRS, H.: Z. Physik **138**, 570 (1954). — [8] FUES, E., u. E. H. WAGNER: Z. Naturforsch. **6a**, 1, 79 (1951). — WAGNER, E. H.: Z. Naturforsch. **6a**, 133 (1951). [9] KOSSEL, W., u. G. MÖLLENSTEDT: Ann. Phys. (5) **36**, 113 (1939). MÖLLENSTEDT, G.: Ann. Phys. (5) **40**, 39 (1941).

Berlin-Dahlem, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft (Abteilung: Prof. Dr. K. MOLIÈRE).

Interferenzbrechung von Elektronenstrahlen. II. Die Feinstruktur der Interferenzen von Magnesiumoxyd-Kristallen*.

Von

H. J. ALTENHEIN und K. MOLIÈRE.

Herrn Professor Dr. MAX VON LAUE zum 75. Geburtstage gewidmet.

Mit 10 Figuren im Text.

(Eingegangen am 13. Juli 1954.)

Es werden die Aufspaltungen der Elektronenbeugungsreflexe untersucht, die bei sehr geringer Apertur des Primärstrahles ($\approx 1,3 \cdot 10^{-5}$) an nahezu würfelförmigen Rauchpartikeln von Magnesium- (und Cadmium-) Oxyd entstehen. Die Experimente werden beschrieben, und die beobachteten Interferenzfeinstrukturen mit den von der dynamischen Beugungstheorie geforderten Reflexformen qualitativ verglichen. Die Übereinstimmung ist im allgemeinen sehr befriedigend.

A. Einleitung.

Feinstrukturen der Interferenzreflexe von einzelnen, mit Elektronen durchstrahlten Mikrokristallen sind erstmalig 1947 von COWLEY und REES [1], HONJO [2], sowie STURKEY [3] beobachtet und beschrieben worden. Die Auflösung der Interferenzen einzelner Kristalle im DEBYE-SCHERRER-Verfahren wurde möglich durch die Anwendung intensiver Elektronenstrahlen von sehr kleiner Apertur und durch den Übergang zu Präparaten, welche eine verhältnismäßig geringe Anzahl durchstrahlbarer Kristalle von wohldefinierter Form enthielten. Die Versuche bezogen sich bisher meist auf Kristalle mit würfelförmiger Tracht, wenn man von den noch schwer deutbaren Experimenten mit ZnO absieht. Übereinstimmend wird eine Aufspaltung der Beugungsreflexe festgestellt, und zwar so, daß einzelne Intensitätsmaxima auf geraden Linien angeordnet sind.

Bei den kubischen Kristallen, auf deren Betrachtung wir uns hier beschränken, liegen die Maxima einer Interferenz vom Typ $h00$ immer auf einer tangential zum DEBYE-SCHERRER-Ring verlaufenden Geraden. Bei den übrigen Interferenzen treten auch zwei oder drei Geraden auf, von denen insbesondere bei $hk0$ die eine nahezu radial zum DEBYE-SCHERRER-Ring liegt. Bei den erwähnten Versuchen wurden auf jeder Geraden im allgemeinen zwei, gelegentlich auch vier Interferenzmaxima festgestellt. Der Schnittpunkt der Geraden zeichnete sich manchmal als weiteres Intensitätsmaximum ab. Die Dreigeraden-Figuren, die von den erwähnten Autoren z.B. auf dem 220-Ring beobachtet wurden, waren sternförmig, d.h. die drei Geraden gingen durch einen Punkt, und die Reflexe zeigten eine Aufspaltung in maximal 12, oder einschließlich des Schnittpunktes 13 Komponenten (s. Fig. 2a).

* Diese Arbeit enthält einen Teil der von H. J. ALTENHEIN in seiner Dissertation (TU Berlin, 1953) gefundenen Ergebnisse.

Auf den Zusammenhang dieser Experimente mit der dynamischen Interferenztheorie ist von STURKEY [3] hingewiesen worden (Interferenzdoppelbrechung). M. v. LAUE [4] hat aber die Grundlagen des Effektes bereits früher geklärt. Im Zusammenhang mit den im Kristall erregten Wellenfeldern der dynamischen Theorie muß demnach eine Aufspaltung derjenigen Teile des Elektronenstrahles in Erscheinung treten, welche durch keilförmig begrenzte Partien des Kristalls hindurchgehen. Hinzu kommt eine Ablenkung der Strahlen auf Grund der gewöhnlichen Elektronenbrechung. (Vgl. dazu die Ausführungen auf S. 449 unserer I. Veröffentlichung [6]¹, insbesondere die dortige Fig. 4.) Die Theorie ist inzwischen von KATO [5] gründlich diskutiert, aber unseres Wissens noch nicht ernstlich mit den Experimenten verglichen worden². Das mag einerseits damit zusammenhängen, daß die von KATO gegebenen Formeln nicht sehr handlich und an einer schwer zugänglichen Stelle publiziert sind. Andererseits waren vermutlich die bisher erhaltenen Interferenzbilder für eine genaue Ausmessung noch nicht scharf genug.

Wir haben, wie im folgenden beschrieben wird, die Aufnahmetechnik mit einfachen Mitteln soweit verbessert, daß wir ein umfangreiches Material von gut ausmeßbaren Feinstrukturbildern (insbesondere von Interferenzen des Magnesiumoxyds) analysieren konnten. Das Ziel der Arbeit war eine experimentelle Prüfung der dynamischen Theorie. Ferner wollten wir die Frage gründlich untersuchen, inwieweit man aus der Geometrie der Aufspaltungsbilder zu exakten Aussagen über den Brechungseffekt und zu Meßwerten für die FOURIER-Koeffizienten des Kristallpotentials gelangen kann.

B. Experimentelle Anordnung.

Bei den bisherigen Feinstrukturaufnahmen wurden anscheinend, soweit das aus den Veröffentlichungen zu entnehmen ist, immer Strahlengänge verwendet, bei welchen der Kathodenbrennfleck oder eine Blende mit Hilfe von Linsen auf der Platte abgebildet wurde. Solche Anordnungen sind zwar im allgemeinen zur Aufnahme scharfer und intensiver Interferenzen sehr zweckmäßig. In unserem Falle aber ist offenbar für die Auflösung der Feinstrukturmaxima in erster Linie die Apertur des Elektronenstrahles im Objekt maßgebend. Aus Gl. (I.20) geht hervor,

¹ Wir haben in [6] eine auf die Auswertung der Experimente zugeschnittene Darstellung der Theorie gegeben. Wir beziehen uns darauf im folgenden mit der Bezeichnung „I“.

² Ein Versuch von STURKEY [3] und neuerdings von HONJO (1953) [2], durch Ausmessung solcher Feinstrukturfiguren Brechungsindizes von Kristallen zu bestimmen, ist von einer allzusehr vereinfachten Theorie ausgegangen (s. dazu die Ausführungen in I).

daß die Winkeltrennung der dynamisch konjugierten Strahlen von der Größenordnung des Interferenzpotentials φ_k (bezogen auf die Beschleunigungsspannung der Elektronen) oder des Anregungsfehlers ϱ ist, d.h. praktisch im Bogenmaß höchstens 10^{-4} bis 10^{-3} beträgt. Um gut ausmeßbare Aufnahmen zu erhalten, muß man nach Möglichkeit die Apertur noch um eine Größenordnung kleiner machen. Wir haben deshalb ganz auf die Anwendung elektronenoptischer Linsen verzichtet. (Bekanntlich ist jeder Intensitätsgewinn durch Fokussierungsmaßnahmen notwendig mit einer Vergrößerung des Aperturwinkels verbunden.)

Der von uns gewählte Strahlengang war sehr einfach: Mit Hilfe einer Elektronenquelle vom Typ des *Siemens*-Übermikroskopes wurde eine Feinblende aus Gold-Platin-Legierung mit einer Bohrung von $5\mu \varnothing^1$ intensiv beleuchtet. Zum Schutz der Feinblende waren weitere Blenden mit 40 bzw. $20\mu \varnothing$ vorgeschaltet. Das Objekt, eine 40μ -Blende mit frei am Blendenrand angewachsenen MgO -Kriställchen, befand sich 186 mm hinter der Aperturblende. Der Abstand vom Objekt zur photographischen Platte betrug $309,5\text{ mm}$. Als „Nullstrahl“ wurde der Rand der Objektblende auf die Platte mit einem Durchmesser von etwa 140μ projiziert, der Geometrie des Strahlenganges entsprechend. Für die Interferenzstrahlen dagegen wirkten die Kriställchen selbst, deren Durchmesser etwa 1000 \AA betrug, bzw. die Umrandungen ihrer Flächen, als Aperturblenden. Die Interferenzmaxima bildeten sich dementsprechend bei geeigneter Kristallgröße sehr scharf ab, gelegentlich mit Durchmessern von weniger als $10\mu^2$. Der Aperturwinkel im Objekt war $1,3 \cdot 10^{-5}$ oder etwa $2,7$ Winkelsekunden.

Die Länge von 10μ liegt etwas oberhalb des Auflösungsvermögens von feinkörnigen, photographischen Emulsionen. Wir hatten gute Erfahrungen mit den (panchromatischen) „Kranz-Feinkornplatten“ der Firma *Kranseder & Cie.*, München, und mit „Atomal“-Entwicklung.

Eine Einstellung des schwachen Interferenzbildes auf dem Leuchtschirm war natürlich nicht möglich. Die notwendige Expositionsdauer betrug etwa 5 min . Für das Gelingen der Aufnahmen war es deshalb wesentlich, während einer so langen Zeit möglichst Schwankungen der Hochspannung zu vermeiden, was angesichts der Einfachheit des vorhandenen Hochspannungsgerätes etwas vom glücklichen Zufall abhängig war. Die Anlage war vor allem empfindlich gegen äußere Störungen. Eine gute Ausbeute brauchbarer Aufnahmen wurde deshalb erhalten, wenn nachts gearbeitet wurde. Dem Hochspannungstransformator war auf der Primärseite ein zweistufiger, magnetischer Spannungsgleichhalter vorgeschaltet. Mit Einweg-Gleichrichtung und nicht sehr rigorosen

¹ Erhältlich bei der Firma *Heraeus*, Hanau.

² Es erwies sich als zweckmäßig, etwa 20 mm vor dem Objekt eine Streuelektronenblende von $150\mu \varnothing$ einzuschalten.

Glättungsmaßnahmen konnten Spannungen zwischen 45 und 63 kV der Beugungsapparatur zugeführt werden. Der Strahlstrom betrug 60 bis 90 μA .

C. Herstellung der Präparate.

Die Magnesiumoxyd-Kriställchen wurden durch Verbrennung des bandförmigen Metalles im Sauerstoffstrom oder in Luft hergestellt. Die Verbrennung wurde meist unter einem vertikalen, kaminartigen Glasrohr (Länge 1,5 m, Weite 80 mm) vorgenommen. Die Kristalle wurden an der Objektblende aufgefangen, indem diese kurze Zeit in den oben austretenden Rauch gehalten wurde. Die elektronenoptische Kontrolle¹ zeigte, daß die Rauchpartikeln in Form von verzweigten Ketten am Blendenrand anwachsen. Sie sind in der Regel annähernd würfelförmig, mit sehr scharfen Ecken und Kanten. Benachbarte Kristalle stoßen meistens mit einer Kante zusammen und unterscheiden sich in ihrer Orientierung um kleine Drehungen. Durch eine geeignete Arbeitsweise konnte es erreicht werden, daß vorwiegend Partikeln von 500 bis 5000 Å Kantenlänge aufgefangen wurden. Die mit solchen Präparaten hergestellten Beugungsaufnahmen zeigten dann je nach der zufälligen Lage der einzelnen Kriställchen jeweils eine Anzahl von scharfen Feinstrukturfiguren auf verschiedenen DEBYE-SCHERRER-Ringen. Eine zu starke Berauchung der Blenden mußte vermieden werden, da sonst die gegenseitige Überlagerung der Reflexe die Auswertung unmöglich machte.

D. Ergebnisse.

Mit dem beschriebenen Verfahren konnten wir Feinstrukturaufnahmen erzielen, welche wesentlich mehr Einzelheiten erkennen lassen, als die mit anderen Methoden erhaltenen Bilder. (Beispiel einer Aufnahme: Fig. 1.) Insbesondere zeigt sich deutlich der Einfluß des Anregungsfehlers ϱ , welcher den Grad der Abweichung von der Erfüllung der kinematischen Interferenzbedingung kennzeichnet. Das sei durch die Gegenüberstellung der sternförmigen und dreieckförmigen Interferenzreflexe in Fig. 2a und b in 77facher Vergrößerung illustriert: In der ersten Aufnahme ist die BRAGGSche Bedingung annähernd erfüllt; man erhält das bekannte Aufspaltungsbild mit 12 (bzw. einschließlich des Mittelpunktes, 13) Intensitätsmaxima. In der anderen Figur, bei größerer Abweichung vom BRAGGSchen Einfallswinkel, gehen die drei Geraden nicht durch einen Punkt, sondern bilden ein Dreieck² von endlicher Fläche, aus dessen Größe sich der Anregungsfehler ϱ ermitteln läßt.

¹ Für die Ausführung der elektronenmikroskopischen Untersuchungen sind wir Fräulein Dr. A. M. D'ANS sehr zu Dank verpflichtet.

² In der kürzlich erschienenen Arbeit von HONJO und MIHAMA [2] findet man übrigens auch eine derartige Dreieckfigur, ohne daß ein Versuch zur Deutung gemacht wird.

(Hinsichtlich der Definition von q , vgl. I, S. 453; über die Messung dieser Größe sprechen wir in der nachfolgenden III. Veröffentlichung.)

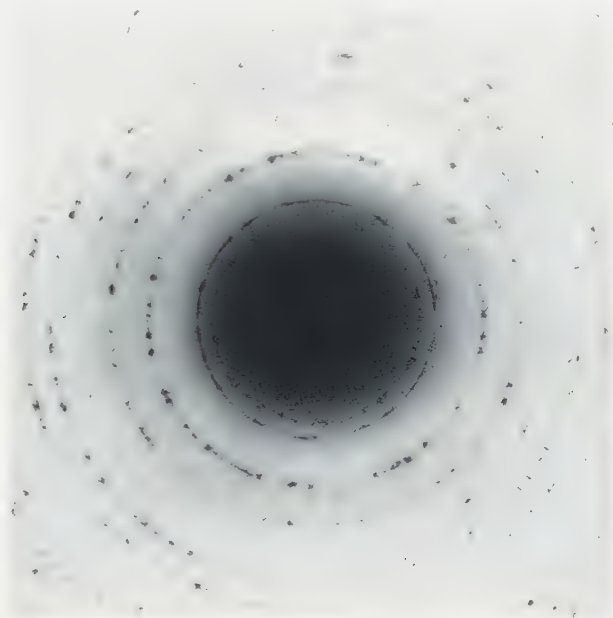


Fig. 1. Beispieler der Feinstruktur von MgO-Rauchpartikeln. $E = 42,9 \text{ kV}$; $\lambda = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$. Vergrößerung gegenüber dem Original: 4,9fach.

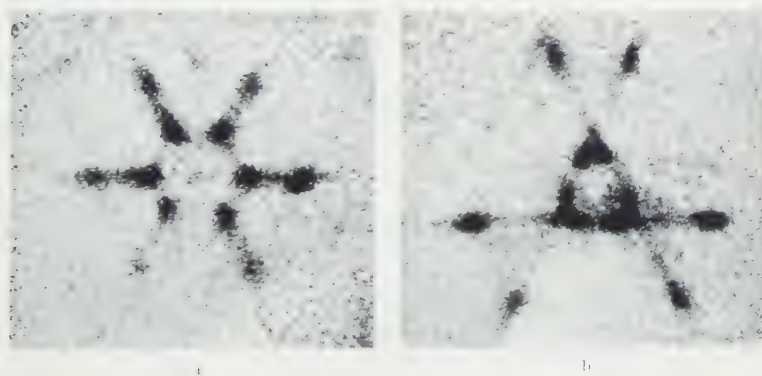


Fig. 2a u. b. Feinstruktur deren Interferenzen $\bar{2}20$ von MgO in 77facher Vergrößerung. a Braggsche Bedingung annähernd erfüllt; Anregungsfehler $qE = -0,86 \text{ V}$. b Größere Abweichung von der Bragg-Bedingung; $qE = -9,24 \text{ V}$.

Zur folgenden Diskussion der Reflexformen bringen wir weitere Beispiele von Interferenzen verschiedener Indizierung in den Fig. 3—5. Die Beschleunigungsspannung lag bei diesen Aufnahmen wenn nichts anderes angegeben ist, bei 45 kV. Alle Bilder sind so angeordnet, daß der

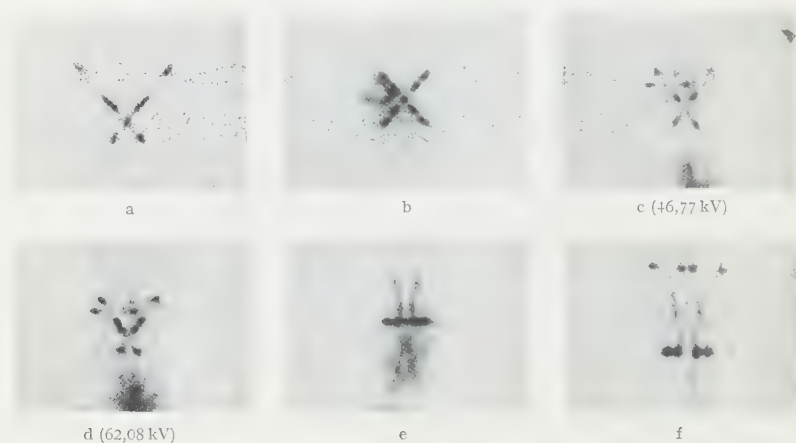


a: 200

b: 200

c: 400

Fig. 3a—c. Interferenzen $\lambda 00$ von MgO. Vergrößerung: 17fach.



a

b

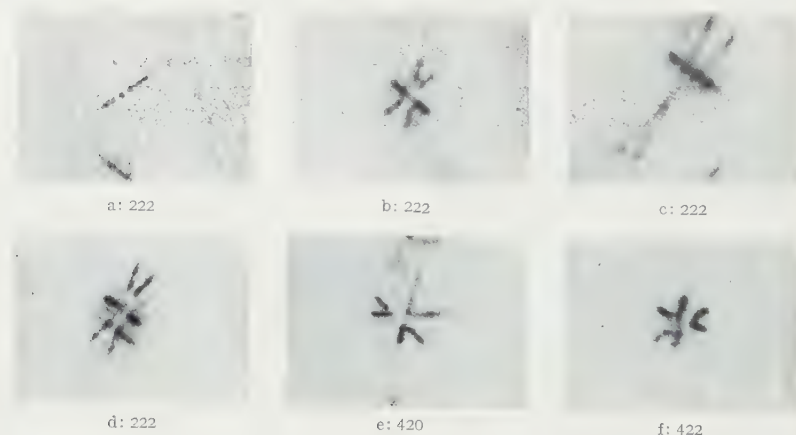
c (46,77 kV)

d (62,08 kV)

e

f

Fig. 4a—f. Interferenzen $\lambda 20$ von MgO. Vergrößerung: 17fach.



a: 222

b: 222

c: 222

d: 222

e: 420

f: 422

Fig. 5a—f. Interferenzen 222, 420 und 422 von MgO. Vergrößerung: 17fach.

DEBYE-SCHERRER-Ring, auf welchem der jeweilige Reflex erscheint, das Bild vertikal durchschneidet; der Mittelpunkt des DEBYE-SCHERRER-Kreises ist immer rechts von der Aufnahme zu denken. Die Vergrößerung gegenüber dem Original ist 17fach.

E. Die Reflexformen in Abhängigkeit von der Kristallstellung.

Die Eckpunkte des Feinstrukturdreiecks ergeben sich [vgl. dazu I, Gl. (25) und insbesondere S. 462, Fig. 5] in der EWALDSchen Konstruktion in folgender Weise: Man denke sich vom reziproken Gitterpunkt der Interferenz ausgehende „Stacheln“ in Richtung der Kristallflächen-Normalen, bei einem Würfelkristall also parallel zu dessen Kanten. Ist die BRAGGSche Bedingung nicht genau erfüllt, d. h. hat der Gitterpunkt im reziproken Raum eine gewisse Entfernung q/λ von der Ausbreitungskugel (Anregungsfehler), so werden die Eckpunkte des Feinstrukturdreiecks durch die Schnittpunkte dieser Stacheln mit der Ausbreitungskugel bestimmt. Die photographierte Interferenzerscheinung entspricht der gedachten Dreiecksfigur auf der Ausbreitungskugel im Sinne einer Zentralprojektion vom Ausbreitungspunkt her und ist derselben annähernd geometrisch ähnlich. Die Intensitätsmaxima der Interferenzbrechung können, wie in I C auseinandergesetzt wurde, nur auf den Seiten des Feinstrukturdreiecks erscheinen (zum Teil auf deren Verlängerungen außerhalb des Dreiecks).

Aus dieser geometrischen Beschreibung ist zu ersehen, daß das Feinstrukturdreieck zusammen mit dem Betrage des Anregungsfehlers größer wird. Für $q = 0$ verschwindet seine Fläche; man erhält eine sternförmige Figur. Das Dreieck wird spitzwinklig, wenn eine der Kristallkanten stärker als die anderen gegen die Strahlrichtung geneigt wird. Bei bestimmten Drehungen des Kristalls rücken einzelne Stachelpunkte weit nach außen, so daß eine oder zwei der Dreiecksseiten relativ sehr lang werden. Dann müssen die Beugungsflecken auf diesen Geraden diffus oder schwach werden, so daß sie eventuell gar nicht beobachtbar sind. Das liegt daran, daß die zu diesen Beugungen beitragenden Kristallbereiche dann eine sehr geringe Ausdehnung quer zum Strahle haben (vgl. dazu I, S. 449).

Wir geben in Fig. 6 und 7 zwei Beispiele für den Einfluß des Anregungsfehlers und der Kristalldrehung. Wir erläutern kurz die Konstruktion dieser Skizzen. Hinsichtlich der Ableitung der angegebenen Formeln verweisen wir auf den nachfolgenden III. Teil dieser Veröffentlichung.

Wir betrachten den reziproken Gittervektor \mathfrak{B}_g einer bestimmten Interferenz g_1, g_2, g_3 als im Raum festliegend (relativ zum einfallenden Elektronenstrahl $\tilde{\mathfrak{E}}_0$). $b_1, b_2, b_3 [= g_i \cdot (g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)^{-\frac{1}{2}}]$ seien die Richtungskosinus dieses Vektors bezüglich der Grundtranslationen des Gitters. Wir denken uns den Kristall um \mathfrak{B}_g als Achse gedreht und beschreiben diese Drehung durch den Winkel φ_i , welchen die Kristallachse a_i mit der durch die Vektoren $\tilde{\mathfrak{E}}_0$ und \mathfrak{B}_g definierten Ebene bildet. Für die geometrischen Größen β_i (das sind die Komponenten des Bezugsvektors der Interferenz, $\tilde{\mathfrak{E}}_g = \tilde{\mathfrak{E}}_0 + \mathfrak{B}_g$) ergeben sich dann mit Hilfe von

einfacher Vektoralgebra die Ausdrücke:

$$\begin{aligned}\beta_1 &= b_1 \cdot B + \sqrt{1 - b_1^2} \cos \psi_1, \\ \beta_2 &= b_2 \cdot B - \frac{b_1 b_2 \cos \psi_1 + b_3 \sin \psi_1}{\sqrt{1 - b_1^2}}, \\ \beta_3 &= b_3 \cdot B - \frac{b_1 b_3 \cos \psi_1 - b_2 \sin \psi_1}{\sqrt{1 - b_1^2}}.\end{aligned}$$

Hier ist zur Abkürzung eingesetzt:

$$B = \frac{1}{2} |\mathfrak{B}_g| \left(1 - \frac{2\varrho}{\mathfrak{B}_g^2} \right).$$

Größen der Ordnung \mathfrak{B}_g^2 und $(\varrho/\mathfrak{B}_g)^2$ sind in diesen und den folgenden Formeln vernachlässigt (die Zahlen haben in der Praxis höchstens die Größe 10^{-3}).

Wir wählen zur Beschreibung der Feinstrukturfiguren ein Achsenkreuz, dessen Anfangspunkt die Projektion des Endpunktes von \mathfrak{B}_g auf die photographische Platte ist (das ist der Höhenschnittpunkt des Feinstrukturdreiecks).

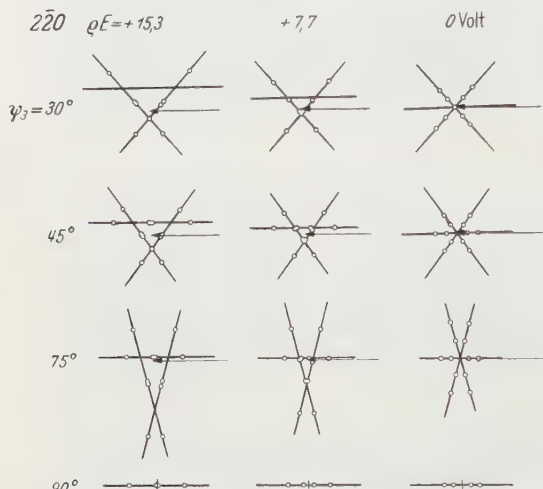


Fig. 6. Nach der dynamischen Theorie berechnete Feinstrukturfiguren der Interferenz 220 von MgO. Der Maßstab der Skizzen entspricht den Vergrößerungen in Fig. 3–5. Die dünn gezeichneten horizontalen Pfeile entsprechen den Projektionen der reziproken Gittervektoren. Nähere Angaben im Text.

r_i , t_i seien die Koordinaten des i -ten Eckpunktes des Feinstrukturdreiecks (Stachelpunkt). Es sei r_i die Koordinate in Richtung des Radius, t_i die in Richtung der Tangente des DEBYE-SCHERRER-Kreises; r zählt in Fig. 3 bis 10 von rechts nach links, t von oben nach unten. Ist L der Abstand der Platte vom Präparat, so ergibt sich für die Stachelpunkte:

$$\begin{aligned}r_i &= \varrho L \frac{b_i - B \cdot \beta_i}{\beta_i}, \\ t_1 &= \varrho L \frac{b_2 \beta_3 - b_3 \beta_2}{\beta_1} \text{ und } \sim.\end{aligned}$$

Damit lassen sich unter Benutzung der in Teil I dieser Arbeit entwickelten Formeln die theoretisch zu erwartenden Feinstrukturfiguren für jede gegebene Interferenz und Kristallage konstruieren. In Fig. 6 und 7 zeigen wir diese Konstruktion für die Interferenzen 220 und 22 $\bar{2}$. Für die FOURIER-Koeffizienten und den Mittelwert des Kristallpotentials sind dabei die folgenden Werte angenommen: $\Phi_0 = 15,1$ V; $\Phi_{220} = 5,1$ V;

$\Phi_{222} = 3.9$ V. Der erstere Wert ergibt sich als Mittelwert aus der später beschriebenen Auswertung unserer Feinstrukturaufnahmen; die beiden FOURIER-Koeffizienten sind theoretisch aus Röntgenstrukturfaktoren berechnet. Die theoretischen Interferenzfiguren in Fig. 6 und 7 sind im gleichen Maßstab wie die experimentellen Reflexe in Fig. 3–5 wieder gegeben.

F. Diskussion der gefundenen Reflexformen.

Vergleicht man Fig. 6 und 7 mit den 220- bzw. 222-Reflexen in Fig. 2, 4 und 5, so ist im allgemeinen die Übereinstimmung evident. Natürlich erscheinen bei anderen Vorzeichen der MILLERSchen Indizes (z. B. $\bar{2}22$ anstatt 222) oder bei anderem Vorzeichen von ϱ die Figuren spiegelbildlich, wie man leicht geometrisch begründen kann. Mit Hilfe von Fig. 6 und 7 ist es möglich, die zu den experimentellen Reflexen gehörigen Kristallstellungen abzuschätzen.

Wir führen hier zunächst nur den qualitativen Vergleich zwischen Theorie und Experiment durch. Es sind folgende Einzelheiten festzustellen:

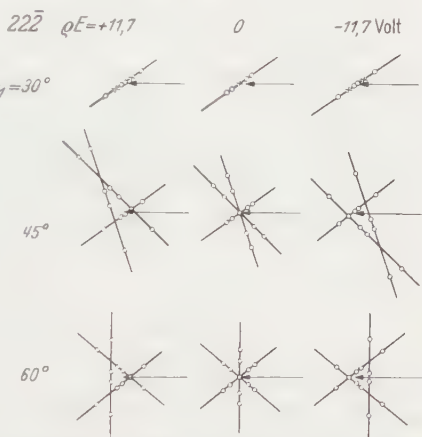


Fig. 7. Berechnete Feinstrukturfiguren der Interferenz $22\bar{2}$ von MgO . Wie in Fig. 6.

1. Der Umstand, daß durchaus nicht immer alle 13 von der Theorie geforderten Intensitätsmaxima in den Feinstrukturaufnahmen erscheinen. Das kann verschiedene Gründe haben:

a) Werden einzelne Flächenpaare vom Elektronenstrahl streifend, d. h. unter sehr kleinem Winkel getroffen, so fallen alle Maxima aus, welche unter Beteiligung dieses Flächenpaares zustande kommen sollten. Das ist bekanntlich immer der Fall bei den $h00$ -Reflexen (Fig. 3), bei welchen der eine Eckpunkt des Feinstrukturdreiecks der Zentralfleck (Nullstrahl) sein müßte; ferner z. B. in der untersten Reihe von Fig. 6 und der obersten von Fig. 7. Experimentelle Belege geben Fig. 4f (oben) und Fig. 5a. In diesen Fällen sind immer nur die Maxima *einer* Dreiecksgeraden sichtbar.

b) Zwei-Geraden-Reflexe (z. B. Fig. 4a, b) entstehen, wenn die an *eine* der Kanten angrenzenden Flächen des Kristalls nur eine relativ kleine gemeinsame Projektionsfläche auf die Ebene senkrecht zum Strahl besitzen. Der die Beugung verursachende Kristallbereich ist dann zu klein. Diese Art von Beugungsfiguren erscheint erfahrungsgemäß bei

den 220-Reflexen immer dann, wenn die dritte Kristallkante (d.h. der reziproke Grundvektor \mathfrak{B}_3) mit der Interferenzenebene (Ebene von $\tilde{\mathfrak{E}}_0$ und \mathfrak{B}_{220}) einen Winkel $\approx 30^\circ$ bildet. Diesen Fall stellt z.B. die oberste Reihe von Fig. 6 dar.

c) Einzelne Paare von Beugungsflecken (zusammengehörige Strahlen der Interferenzdoppelbrechung) können in einer Figur ausfallen, wenn der diese Beugungen erzeugende Kristallbereich z.B. infolge einer Verwachsung mit anderen Kriställchen verdeckt ist. Das sieht man in den Fig. 4c und d auf der radial liegenden Dreiecksseite. (Hier ist die $\bar{2}20$ -Interferenz desselben Kriställchens in gleicher Lage bei verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten aufgenommen.) Wir konnten feststellen, daß die Flecken in diesen Fällen immer *paarweise* ausfallen. Übrigens kann man die dynamisch zusammengehörigen Maxima sehr häufig an ihrer gleichartigen Form und Stärke erkennen. Hiermit wird die Tatsache illustriert, daß es sich um Interferenzdoppelbrechung handelt.

d) Oft fallen bei geeigneter Kristallstellung zufällig mehrere Flecken in den Mitten der Seiten oder in den Ecken des Feinstrukturdreiecks zusammen, wie links und in der Mitte von Fig. 6 dargestellt ist.

e) Die „Stachelpunkte“ (Schnittpunkte der Dreiecksgeraden) treten meistens gar nicht und nur gelegentlich scharf und intensiv auf (Fig. 3a, b, c; 4a, b; 5a). Diese Strahlen, welche an planparallel begrenzten Kristallbereichen entstehen, können ja durch Interferenz (Pendellösung) ausgelöscht oder auch wegen des relativ langen Strahlenweges im Kristall infolge von Absorption geschwächt sein. Häufig läßt sich auch das Nichterscheinen dieser Strahlen ähnlich wie im Falle b) erklären.

2. In seltenen Fällen findet man mehr Punkte, als nach der Theorie zu erwarten sind. Insbesondere sind manchmal wider Erwarten alle drei Stachelpunkte sichtbar, wie z.B. in der zweiten Figur unserer vorläufigen Mitteilung [7], in welcher besonders deutlich 15 Maxima erkennbar sind. Dasselbe scheint auch bei dem aus sechs Punkten bestehenden Ein-Gerade-Reflex $22\bar{2}$ der Fig. 5a der Fall zu sein. Es muß betont werden, daß bei gleichzeitiger Erfüllung mehrerer Interferenzbedingungen die dynamische Brechung eine Aufspaltung in mehr als zwei Punkte zur Folge hat. Wir können aber vorerst nicht entscheiden, ob das bei den von uns beobachteten Beispielen zutrifft.

3. Gelegentlich erscheinen die beiden, dynamisch konjugierten Strahlenpaare, welche sich auf einer Geraden abbilden sollten, mehr oder weniger parallel gegeneinander verschoben. Andeutungsweise ist das in einigen der hier gezeigten Bilder zu sehen (z.B. Fig. 4c). Wir möchten das mit Kristallbaufehlern, also Abweichung von der Parallelität gegenüberliegender Kanten, in Verbindung bringen.

4. Nicht selten stellt man fest, daß die einzelnen Intensitätsmaxima nicht getrennt erscheinen, sondern die Dreiecksgeraden mehr oder weniger durchgehend mit Intensität belegt sind. Natürlich werden die auf einer Geraden liegenden Maxima immer in Richtung dieser Geraden besonders breit auseinander gezogen sein, wenn die Kristallstellung so beschaffen ist, daß nur ein sehr schmaler, prismatischer Bereich des Kristalls in der Nachbarschaft einer Kante diese Maxima hervorruft. Das ist z. B. bei den beiden, in spitzem Winkel zueinander verlaufenden Geraden der Fig. 5c der Fall. Durch den Formfaktor des beugenden Bereiches (oder die überlagerte, FRAUNHOFERSche Beugung an den Kristallkanten, im Sinne der Interpretation von KATO [5], siehe I.A) ist diese Tatsache leicht zu erklären. Damit steht die Beobachtung im Einklang, daß bei stärker absorbierenden Kristallen (z. B. CdO, Fig. 8a, b) die Maxima auf den Geraden zum Teil sehr verbreitert sind¹. — Man muß aber daran denken, daß auch Abweichungen von der idealen, äußeren Form der Kristalle ähnliche Effekte hervorrufen können (Abrundung der Kanten, Vizinalflächen); vermutlich ist das in den Fällen der Fig. 2b und 4c anzunehmen.

5. Nur in zwei Fällen haben wir beim MgO Formen von Feinstrukturfiguren gefunden, welche sich nicht mit der Annahme einer würfelförmigen Kristalltracht in Einklang bringen lassen. In Fig. 9, bei welcher eventuell zwei Interferenzen verschiedener Kristalle überlagert erscheinen,

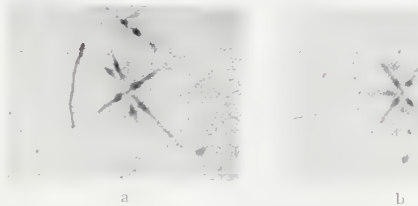


Fig. 8a u. b. Interferenzen 111 (a) und 220 (b) von CdO-Kristallen. Vergrößerung 17fach. $E = 45$ kV. In (a) ist links der 200-Ring sichtbar.

¹ In Fig. 8 ist zu erkennen, daß die am stärksten gebrochenen Strahlen \mathfrak{C}_{+}^{ik} (s. Formel I.29, S. 460) viel schwächer und in Richtung der Geraden breiter auseinander gezogen sind, als die weiter innen sich abbildenden dynamischen Komponenten \mathfrak{C}_{-}^{ik} . Beim MgO ist entsprechendes übrigens nur gelegentlich andeutungsweise zu bemerken. Das läßt sich verstehen, wenn man die Absorption des Kristalls formal durch die Einführung eines komplexen Faktors im Kristallpotential zum Ausdruck bringt (8). Bei Röntgenbeugung an Idealkristallen hat bekanntlich BORRMANN [9] das verschiedene Absorptionsverhalten der beiden dynamischen Wellenfelder experimentell bewiesen; v. LAUE [10] hat die Theorie in entsprechender Weise dargestellt. Bei Elektroneninterferenzen an stark absorbierenden Kristallen, wie CdO, muß man annehmen, daß das eine Wellenfeld nur in unmittelbarer Nachbarschaft der Kristallkanten wesentliche Amplituden erreicht und weiter im Inneren wegen des längeren Strahlweges absorbiert wird, während das andere infolge seiner verminderten Absorption stärker in den Kristall eindringen kann. Es sollte möglich sein, aus der relativen Intensität und Breite der zusammengehörigen Maxima den Absorptionskoeffizienten zu ermitteln. Wir beabsichtigen dieser Frage weiter nachzugehen.

verläuft eine Gerade deutlich tangential zum DEBYE-SCHERRER-Ring (d.h. vertikal in unserer Figur). Da es sich um eine 220-Interferenz handelt, widerspricht das dem Schema der Fig. 6. Wir vermuten eine abweichende Kristallform¹.

6. Neben den beschriebenen Figuren mit verhältnismäßig scharfen Einzelflecken findet man sehr häufig Interferenzen vom Typ der Fig. 10,



Fig. 9.

Fig. 9. 220-Interferenz von MgO. Unnormal ist das Erscheinen der vertikalen Geraden, tangential zum DEBYE-SCHERRER-Ring.



Fig. 10.

Fig. 10. Beispiel einer Interferenz eines sehr kleinen Kristalls (MgO, 220).

in welchen die Intensität im Ganzen diffus verteilt ist. Es ist wohl sicher, daß es sich hier um eine Beugung an sehr kleinen Kristallen handelt, die man mit der *geometrischen* Theorie des Kristallformfaktors interpretieren müßte. Wir haben bisher solche Bilder nicht näher untersucht.

Ein Teil der in dieser Arbeit gezeigten Aufnahmen ist von Herrn cand. phys. H. WAGENFELD ausgeführt worden, dem wir hiermit für seine Mitarbeit herzlich danken.

Über die quantitative Auswertung unseres experimentellen Materials berichten wir im nachfolgenden Teil dieser Veröffentlichung.

Literatur.

- [1] COWLEY, J. M., u. A. L. G. REES: Proc. Phys. Soc. Lond. **59**, 287 (1947). — [2] HONJO, G.: J. Phys. Soc. Jap. **2**, 133 (1947). — HONJO, G., u. K. MIHAMA: Acta Crystallogr. **4**, 282 (1951). — HONJO, G.: J. Phys. Soc. Jap. **8**, 776 (1953). — [3] STURKEY, L.: Phys. Rev. **73**, 183 (1948). — [4] LAUE, M. v.: Naturwiss. **28**, 645 (1940). — [5] KATO, N.: Proc. Jap. Acad. **25**, 41 (1949). — J. Phys. Soc. Jap. **7**, 397, 406 (1952). — KATO, N., u. R. UYEDA: Acta Crystallogr. **4**, 227, 229 (1951). — [6] MOLIÈRE, K., u. H. NIEHRS: Z. Physik **137**, 445 (1954). — [7] ALTENHEIN, H. J., K. MOLIÈRE u. H. NIEHRS: Naturwiss. **39**, 447 (1952). — [8] MOLIÈRE, K.: Ann. Phys. (5) **34**, 461 (1939). — [9] BORRMANN, G.: Physik. Z. **42**, 157 (1941). — Z. Physik **127**, 297 (1950). — [10] LAUE, M. v.: Acta Crystallogr. **2**, 106 (1950).

Berlin-Dahlem, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft.

¹ Elektronenmikroskopische Beobachtungen zeigen, daß nicht selten oktaedrische (oder tetraederförmige) MgO-Partikeln im Magnesiumrauch festgestellt werden können. Darauf hat uns Fräulein Dr. A. M. d'ANS freundlich aufmerksam gemacht. Dieser Befund würde mit unserer Beobachtung im Einklang sein.

Experimentelle Bestimmung der Energieverteilung in thermisch ausgelösten Elektronenstrahlen*.

Von
H. BOERSCH**.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig.)

Mit 19 Figuren im Text.

(Eingegangen am 18. März 1954.)

Inhalt. 1. Aufgabestellung. — 2. Versuchsanordnung. — 3. Auswertung der Messungen. — 4. Eigenschaften des Strahlers I. — 5. Energieverteilungen des Strahlers I. — 6. Eigenschaften des Strahlers II. — 7. Energieverteilungen des Strahlers II. — 8. Energieverteilungen im diffusen Hof des Strahlers II. — 9. Einfluß von Elektronenlinsen. — 10. Änderung des Anodenpotentials. — 11. Änderung der Anode. — 12. Austrittsarbeitdifferenzen. — 13. Querwiderstände. — 14. SCHOTTKY-Effekt. — 15. Raumladungsschwingungen. — 16. Praktische Bedeutung der Anomalien. — 17. Zusammenfassung.

1. Aufgabestellung.

Energieverteilungen von Glühelektronen sind in den grundlegenden Arbeiten von RICHARDSON¹ und SCHOTTKY² gemessen worden und waren auch später wiederholt Gegenstand sehr sorgfältiger Untersuchungen^{3,4}. Im Falle reiner Wolframkathoden bestand das wesentliche Ergebnis dieser Messungen in der Feststellung der Übereinstimmung mit den Erwartungen, die sich aus der Voraussetzung einer MAXWELLSchen Energieverteilung der emittierten Elektronen ableiten. Gewisse Abweichungen wurden durch Sekundäreffekte, wie z.B. durch örtliche Unterschiede in der Austrittsarbeit der Kathode, durch einen geschwindigkeitsabhängigen Reflexionskoeffizienten oder durch Meßfehler⁴ gedeutet.

Die Untersuchungsmethode bestand bisher im allgemeinen in der Aufnahme der Anlaufstromcharakteristik eines Zweielektrodensystems

* Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung der Nordwestdeutschen Physikalischen Gesellschaft am 27. 4. 53 in Bad Salzuflen. Vgl. auch Naturwiss. **40**, 267 (1953).

** Jetzt I. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg.

¹ RICHARDSON, O. W., u. C. F. BROWN: Phil. Mag. **16**, 353 (1908). — RICHARDSON, O. W.: Phil. Mag. **16**, 890 (1909); **17**, 813 (1909); **18**, 681 (1909).

² SCHOTTKY, W.: Ann. Phys. **44**, 1011 (1914).

³ Vgl. z.B. GERMER, L. H.: Phys. Rev. **25**, 795 (1925). — NOTTINGHAM, W.: Phys. Rev. **49**, 78 (1936) und den zusammenfassenden Bericht HERRING, C., u. M. H. NICHOLS: Rev. Mod. Physics **21**, 185 (1949).

⁴ DEMSKI, A.: Phys. Z. **30**, 291 (1929).

aus Kathode und Anode¹, so daß Stromdichte, Raumladung und Anodenspannung nicht frei wählbar, und nur Vorgänge innerhalb des Feldes der Diode wirksam sind.

Aus diesen Gründen und weil Beobachtungen mit Elektronenfiltern² auf Anomalien gedeutet hatten, schien es von Interesse, die Energieverteilung von Elektronenstrahlen größerer Energie (20 bis 100 keV) außerhalb der Diode zu untersuchen.

2. Versuchsanordnung.

2.1. Wahl der Methode. Als Untersuchungsmethoden kamen zunächst die spektrographischen Zerlegungsmethoden in Betracht, die von der Dispersion elektrischer und magnetischer Felder Gebrauch machen³. Derartige Methoden sind in letzter Zeit auch für die Messung der Energieverteilung von Elektronen des fraglichen Energiebereiches zu großer Vollkommenheit entwickelt worden⁴⁻⁷, wobei eine Trennschärfe bis zu 0,5 eV erreicht wurde⁸. Für die beabsichtigte Untersuchung hätte diese Trennschärfe jedoch bei weitem nicht ausgereicht. Außerdem sollte die bei dieser Methode übliche Schwärzungsmessung photographischer Schichten wegen der bekannten Auswertungsschwierigkeiten durch eine direkte Messung der Stromverteilung ersetzt werden.

Diese Gründe führten dazu, die LENARDSche Gegenfeldmethode⁹ wieder aufzugreifen. Es gelang, ihre Meßgenauigkeit für Elektronenenergien von 60 keV bis auf 0,004 eV zu verschärfen (vgl. 5.1.1.).

Bei der LENARDSchen Gegenfeldmethode (Fig. 1 und 2) tritt der zu analysierende Elektronenstrahl durch die Meßblende in das Bremsfeld und anschließend in den Meßkäfig (FARADAY-Käfig). Nur Elektronen, die infolge hinreichender kinetischer Energie das Bremspotential überwinden können, gelangen auf die Wand des Käfigs und ergeben den Meßstrom i . Die durch Änderung des Bremspotentials Φ erzeugte Spannungs-Stromcharakteristik $\Phi(i)$ stellt nach Multiplikation der Span-

¹ M. RÖNINGER [Z. Physik **16**, 167 (1923)], W. HULL [Phys. Rev. **18**, 31 (1921)], H. FRIEDMANN [Phys. Verh. **4**, 47 (1953)] u. a. benutzten dagegen magnetische Zerlegungsmethoden.

² BOERSCH, H.: Z. Physik **134**, 156 (1953).

³ Vgl. z. B. EWALD, H., u. H. H. HINTENBERGER: Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie. Weinheim 1953.

⁴ RUTHEMANN, G.: Naturwiss. **29**, 648 (1941). — Ann. Phys. **2**, 113, 135 (1948).

⁵ HILLIER, H., u. R. F. BACKER: J. Appl. Phys. **15**, 663 (1944); **16**, 266 (1945).

⁶ MÖLLENSTEDT, G.: Optik **5**, 499 (1949); **6**, 251 (1950); **9**, 473 (1952). — DÜCKER, M. u. H.: Z. Naturforsch. **7a**, 465 (1952); **8a**, 79 (1953).

⁷ LENZ, F.: Naturwiss. **38**, 524 (1951).

⁸ MÖLLENSTEDT, G.: Optik **9**, 473 (1952).

⁹ Vgl. z. B. LENARD, P., u. A. BECKER: Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XIV. — LÖHNER, H.: Ann. Phys. **6**, 50 (1930). — MÜLLER, E. W.: Z. Physik **102**, 734 (1936). — Ergebn. exakt. Naturw. **27**, 290 (1953).

nung mit der Ladung des Elektrons unmittelbar die „integrale“ Energieverteilung $u(i)$ des Elektronenstroms dar. In dieser integralen Energieverteilung wird die Stromstärke i durch die Elektronen gebildet, deren Energie größer oder gleich der Energie u ist.

2.2. *Meßkäfig*. Um eindeutigere und übersichtlichere Verhältnisse zu schaffen, wurde das Netz, das in den ursprünglichen LENARDSchen Anordnungen den FARADAY-Käfig bedeckt, wie auch bei anderen Autoren, durch eine Blende mit zentraler Öffnung ersetzt, die der auf Erdpotential

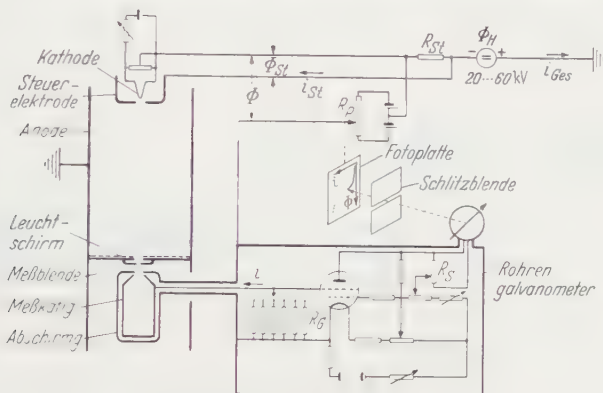


Fig. 1. Schema der Meßanordnung.

befindlichen Meßblende gegenübersteht. Um die Meßanordnung möglichst unempfindlich gegen magnetische Störfelder zu machen, ist der Abstand Meßblende—Käfig möglichst klein zu halten; wegen der Überschlagsgefahr darf jedoch ein gewisser Abstand nicht unterschritten werden. Ein Elektrodenabstand von 5 mm ließ Messungen bis zu 60 kV Potentialdifferenz zu.

Durch das Bremsfeld entsteht zwischen Meßblende und Käfigöffnung eine elektronenoptische Immersionslinse. Die Brechkraft dieser Linse wächst mit dem Abstand des Elektronenstrahls von der Achse. Von einem bestimmten minimalen Achsenabstand an reflektiert die Immersionslinse, ähnlich wie eine Einzellinse¹, die einfallenden Elektronen, auch wenn ihre kinetische Energie ausreichen würde, die innere Käfigwand zu erreichen. Um diesen Minimalabstand möglichst groß zu machen, sollte die Brechkraft der Linse möglichst klein gehalten werden. Demnach wäre ein möglichst großer Durchmesser der Käfigöffnung zu fordern. Andererseits sollen an der Käfigwand reflektierte oder durch Sekundäremission erzeugte Elektronen nicht den Käfig verlassen können. Damit ist die Forderung nach einer möglichst kleinen

¹ Vgl. z.B. RECKNAGEL, A.: Z. Physik **104**, 381 (1937), Abb. 5. — REGENSTREIF, E.: Ann. de Radioel. **23**, 24 (1951).

Käfigöffnung gestellt. Es wird also bei gegebenen Käfigdimensionen ein optimaler Durchmesser der Käfigöffnung im Verhältnis zum Abstand Meßblende – Käfig existieren. In der in Fig. 2 dargestellten Anordnung wurde ein Verhältnis 2:5 eingehalten.

Der Radius des zu analysierenden Strahlenbündels muß kleiner als der erwähnte Minimalabstand von der Achse sein. In der beschriebenen Anordnung wurde daher der Elektronenstrahl durch die Meßblende im allgemeinen auf einen Durchmesser von 0,1 mm begrenzt. Die Meßblende konnte über einen Kreutztisch zur Achse des Käfigs justiert werden.

Wenn durch geeignete Gegenspannung der Käfigstrom auf etwa 90% des Sättigungsstroms eingestellt wurde, zeigte sich in Übereinstimmung

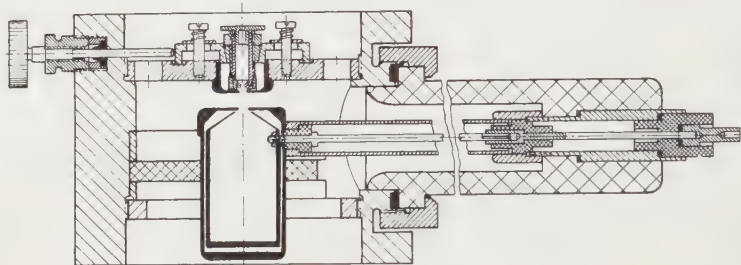


Fig. 2. Meßkäfig.

mit diesen Überlegungen, daß der Käfigstrom mit zunehmendem Abstand der Meßblende von der Käfigachse abnimmt. Jedoch ist die Abhängigkeit des Käfigstroms von dem Achsenabstand der Meßblende nicht symmetrisch zur Achse. Für die Messungen wurde die Blende daher auf maximalen Käfigstrom justiert. Die Ursache der Asymmetrie ist vermutlich das für die langsamen Elektronen im Käfig sehr wirksame magnetische Erdfeld.

Um ein örtlich und zeitlich möglichst konstantes Kontaktpotential zu erzielen, wurde der Meßkäfig innen durch Bedampfen vergoldet und dann berußt, um die Sekundäremission möglichst gering zu halten.

2.3. Strommessung und Abschirmung. Die Messung des in den Käfig fallenden Elektronenstroms erfolgte über ein Röhrengalvanometer¹ mit einer Spannungsempfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-4}$ V/mm und einer Nullpunktskonstanz von etwa 10^{-4} V. Da Gitterwiderstände bis zu $10^9 \Omega$ verwendet wurden, betrug die maximale Stromempfindlichkeit $2 \cdot 10^{-13}$ Amp/mm. Die maximale Zeitkonstante des Eingangs hatte wegen der Kapazität (100 pF) des Meßkäfigs gegen die Abschirmung eine Größe von 0,1 sec und war damit kleiner als die Zeitkonstante (0,6 sec) des Galvanometers. Bei den untersuchten Eingangsspannungen

¹ BARTH, G.: Z. Physik **87**, 399 (1934).

(max. 0,06 V) ergab die Prüfung Linearität zwischen Eingangsspannung und Galvanometerausschlag innerhalb der Fehlergrenze.

Die *Abschirmung* fängt die infolge fehlerhafter Isolation des Meßkäfigs und gelegentlicher Hochspannungsentladungen entstehenden Störströme ab. Sie setzt außerdem die Kapazität des Meßkäfigs gegen Erde soweit herab, daß die kapazitiven Ströme, die beim Ein- und Ausschalten der Hochspannung entstehen, unschädlich klein bleiben.

Auch für die Erhaltung der *Nullpunktskonstanz* des Röhrengalvanometers ist die Abschirmung von größter Bedeutung. Beim Ein- und Ausschalten der Hochspannung und bei gelegentlichen Überschlägen entstehen (zum Teil hochfrequente) Störspannungen. Geraten diese an die Galvanometerröhre, so wird der Emissionsvorgang so gestört, daß es längere Zeit dauert, bis sich das Gleichgewicht des Entladungsvorgangs in der Galvanometerröhre wieder einstellt. Erst eine auch hochfrequenzmäßig sehr sorgfältig durchgebildete Abschirmung der gesamten Meßanordnung verhinderte derartige Störungen.

Die Meßkurve wurde direkt mit Hilfe des Lichtzeigers des Galvanometers in einer Zeit von etwa 1 min auf einer Photoplatte registriert. Zu diesem Zweck war die Photoplatte über einen Seilzug mit dem Drehpotentiometer R_p gekoppelt, mit dem das Potential des Meßkäfigs geändert wurde.

3. Auswertung der Messungen.

Die mit dieser Anordnung erhaltenen Energieverteilungen stellen „integrale“ Verteilungen dar. Auf die Umwandlung in die üblichen „differentialen“ Energieverteilungen wurde verzichtet, weil die integralen Verteilungen alle hier interessierenden Eigenheiten mit ausreichender Deutlichkeit belegen. In Fig. 3 ist als Beispiel eine integrale Verteilung dargestellt, die sich nach Durchstrahlung einer dünnen Aluminiumfolie ergibt. Die hierbei entstehenden diskreten Energieverluste von 10 bis 20 eV, die schon von anderer Seite¹ untersucht worden sind, äußern sich in der integralen Energieverteilung als Stufen. Das Ziel dieser Arbeit ist aber nicht die Bestimmung derartig relativ grober Energieverluste, sondern die in Fig. 3 gekennzeichnete Energieverteilung der

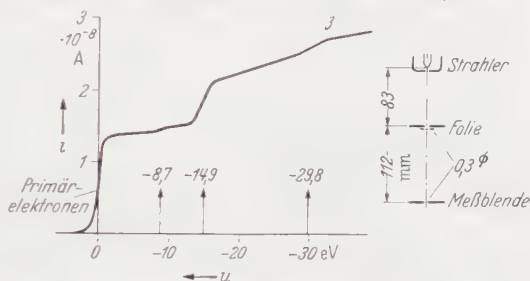


Fig. 3. Energieverteilung nach Durchstrahlung einer Al-Folie mit einer Elektronenenergie von $u_H = 34$ keV.

¹ Vgl. Fußnoten 4—8, S. 116.

Primärelektronen, die sich über einen wesentlich kleineren Energiebereich erstreckt.

3.1. Vergleich mit MAXWELL-Verteilung. Um einen Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen zu ermöglichen, sei zunächst angenommen, daß die Energieverteilung in thermisch ausgelösten Elektronenströmen allein durch die MAXWELL- oder FERMI-Verteilung des Elektronengases im Metall bestimmt sei. Dann ergibt sich nach hier nicht wiedergegebener Rechnung die integrale Energieverteilung im Elektronenstrahl zu:

$$\left. \begin{aligned} i &= i_s (1 + u/u_T) \cdot e^{-u/u_T} & \text{für } u \geq 0, \\ i &= i_s & \text{für } u \leq 0, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Hierin bedeutet i den Strom von Elektronen, deren Energie $\geq u$ ist, i_s den Sättigungsstrom für $u \leq 0$ und $u_T = kT$ die wahrscheinlichste Energie der Elektronen als Funktion der Kathodentemperatur T in $^{\circ}\text{K}$ mit der BOLTZMANN-Konstanten¹ $k = 1/11607,9 \cdot \text{eV}/^{\circ}\text{K}$.

Mit dieser Verteilung, im folgenden kurz MAXWELL-Verteilung genannt, stimmen die gemessenen Verteilungen im allgemeinen nicht überein!

Zur Auswertung der gemessenen Verteilungen sollen unter anderem die Breiten der Energieverteilungen miteinander verglichen werden. Als Maß für die Breite wird derjenige *kleinste* Energiebereich $u_{x\%}$ definiert, der $x\%$ des Sättigungsstromes (i_s) enthält. Willkürlich wurde der Wert $x = (1 - 1/e) = 0,63$ festgesetzt.

Für eine MAXWELL-Verteilung gilt nach graphischer Auswertung von Gl. (1): $u_{63\%} = 2 \cdot u_T$. Hieraus ergibt sich die wahre Temperatur der Glühkathode:

$$T = \frac{1}{2k} \cdot u_{63\%}. \quad (2)$$

Wenn keine MAXWELL-Verteilung vorliegt, kann aus der experimentell ermittelten Breite $u_{63\%}$ nach Gl. (2) eine Rechentemperatur $T_{63\%}$ definiert werden, die natürlich nicht mit der wahren Kathodentemperatur übereinzustimmen braucht.

3.2. Sättigungsstrom. Die Bezeichnung „Sättigungsstrom“ (i_s) bezieht sich hier auf den Stromwert, der sich ohne Gegenpotential am Meßkäfig einstellt, der also sämtliche Elektronen sowohl die schnellen wie die langsamen umfaßt. Diese Bezeichnung ist von dem „Sättigungsstrom einer Kathode“ zu unterscheiden, der sich einstellt, wenn alle emittierten Elektronen durch eine hinreichend hohe Anodenspannung von der Kathode weggeschafft werden.

¹ STILLE, U.: Z. Physik **125**, 174 (1949).

Um den Vergleich der Energieverteilungen untereinander zu erleichtern, wurde angestrebt, den Ausschlag des Lichtzeigers des Galvanometers durch geeignete Wahl des Gitterwiderstandes R_G und des Galvanometershunts R_s für den Sättigungsstrom i_s immer auf den gleichen Wert (30 mm) zu bringen. Der Maßstab der Ordinaten kann also in einer einzelnen Figur von Kurve zu Kurve wechseln und ist aus dem jeweils angegebenen Zahlenwert der Sättigungsstromstärke (in Amp) zu entnehmen. Die angestrebte Normierung ist aus experimentellen Gründen nicht immer ganz gelungen, so daß sich die Sättigungswerte der einzelnen Kurven einer Figur nicht immer decken.

Die Fig. 3, 5, 6, 7, 9, 11—19 stellen direkte Pausen der Photogramme dar. Jede Figur oder jedes Photogramm gibt eine geschlossene Meßreihe wieder, in der nur die jeweils angegebenen Größen geändert sind. Nur Kurven der gleichen Figur können unmittelbar miteinander verglichen werden. Kurven verschiedener Figuren sind dagegen nur unter Vorbehalt miteinander vergleichbar, da durch Auswechslung der Kathoden Änderungen der Energieverteilungen verursacht sein können.

3.3. Nullpunkt. Die Lage des Nullpunkts der Abszisse wurde in den Figuren willkürlich gewählt wegen der Unsicherheit, die durch die unbekannte Kontaktpotentialdifferenz Φ_K zwischen Meßkäfig und Kathode hereingebracht wird, und weil hier im allgemeinen nur die relative Lage der Verteilungen zueinander interessierte. Nur in Fig. 6 und 11 wurde aus dem Vergleich mit der theoretischen MAXWELL-Verteilung der Nullpunkt und damit auch die Kontaktpotentialdifferenz bestimmt.

4. Eigenschaften des Strahlers I.

Der zunächst untersuchte Elektronenstrahler I wird in der in Fig. 4 dargestellten oder etwas abgewandelten Form in Elektronenmikroskopen, Kathodenstrahloszillographen, Röntgenröhren usw. benutzt. Dieser Strahler besitzt als Kathode einen direkt geheizten Wolframdraht innerhalb einer Steuerelektrode (WEHNELT-Zylinder), die negativ gegenüber der Kathode aufgeladen ist. Anschließend wird der Elektronenstrahl durch das Potentialfeld zwischen Kathode und der (geerdeten) Anode beschleunigt (in dieser Untersuchung auf 20 bis 60 keV). Die Spitze der Wolframkathode kann im Betrieb zur Geräteachse zentriert werden¹.

Der Strahler I stellt ein typisches Dreielektrodensystem dar. Intensität und räumliche Verteilung des Elektronenbündels hängen von der Geometrie der Elektrodenanordnung und den angelegten Potentialen ab. Durch steigendes negatives Steuerpotential Φ_{st} wird die Divergenz und die

¹ BOERSCH, H.: Z. Physik **130**, 517 (1951).

Strahlstromstärke solange erniedrigt, bis es zur Strahlsperrung kommt¹. Dagegen bleibt die Strahlstromdichte auf der Achse bis kurz vor dem Sperrpunkt angenähert konstant und erreicht unter Umständen kurz vor Abfall zum Sperrpunkt einen maximalen temperaturabhängigen Grenzwert. Dieser Betriebszustand, bei dem die Strahlstromstärke weitgehend reduziert ist, soll hier als „normal“ bezeichnet werden, da er häufig in der Praxis eingestellt wird. Bei einer anderen geringeren Steuerspannung tritt eine Abbildung der Kathodenspitze² ein (Fig. 4).

Eine derartige Kathode stellt eine „Äquipotential“-Kathode dar. Wenn der „Abbildungs“-zustand dargestellt wird, gelangen nämlich Elektronen nur aus einem sehr kleinen Bereich der Kathodenoberfläche ($< 0,01$ mm \varnothing) durch die Meßblende zur Untersuchung. Auch bei einem Betrieb der Kathode in Nähe des „Sperrpunktes“ oder des „normalen Betriebszustandes“ können infolge der Sperrwirkung des negativen Gitterpotentials nur Elektronen aus der Spitze oder ihrer näheren Umgebung in den Elektronenstrahl treten, so daß die Bedingungen für eine Äquipotentialkathode erfüllt sind.

Die negative Steuerspannung kann entweder einer Batterie entnommen werden oder, wie heute üblich, dem Spannungsabfall des Strahlstromes i_{ges} an dem hochohmigen Steuerwiderstand R_{St} (Fig. 1). Da bei steigendem Elektronenstrom der Spannungsabfall an dem Steuerwiderstand R_{St} steigt, wird der Elektronenstrom bei geeigneter Bemessung von R_{St} angenähert unabhängig von kleineren Änderungen der Kathodentemperatur und der Emissionseigenschaften der Kathode. Aus diesem Grunde wurde in dieser Untersuchung vielfach die letzte Möglichkeit ausgenutzt.

Als Bezugspunkt für die Gegenspannungsmessung wurde, um den Spannungsabfall des Heizstroms am Glühdraht zu kompensieren, das Potential der Spitze der Haarnadelkathode mittels eines Potentiometers eingestellt.

5. Energieverteilungen des Strahlers I.

5.1. *Abbildungszustand.* Fig. 4 zeigt die elektronenoptische Abbildung der Kathode bei der wahren³ Temperatur $T_w = (2080 \pm 15)^\circ\text{K}$.

¹ Vgl. z.B. SCHWARTZ, E., H. STRÜBIG u. W. PAEHR: Z. Fernseh AG. **1**, 5 (1938). — HILLIER, J., u. R. F. BACKER: J. Appl. Phys. **16**, 469 (1945). — DOSSE, J.: Z. Physik **115**, 530 (1940). — BORRIES, B. v.: Optik **3**, 389 (1948). — Die Übermikroskopie. Berlin 1949. — HAINE, M. E., u. P. A. EINSTEIN: Brit. J. Appl. Phys. **3**, 40 (1952).

² Vgl. z.B. BOERSCH, H.: Z. techn. Phys. **20**, 346 (1939).

³ Die „schwarze“ Temperatur wurde mit dem Glühfadenpyrometer bestimmt. Aus Umrechnungstabellen (G. RIBAUD, Traité de Pyrometrie Optique Paris 1931, Tabelle 76) wurde hieraus die „wahre“ Temperatur ermittelt. Für die Durchführung und Auswertung der pyrometrischen Messungen möchte ich Herrn Dr. TINGWALD (PTB. Braunschweig) auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausdrücken.

Bei dieser Temperatur ist die Strahlstromdichte so gering, daß die größte Empfindlichkeit der Meßeinrichtung zur Messung der in Fig. 5 dargestellten Energieverteilung der Bildmitte notwendig ist. Aus der Breite der Energieverteilung ($u_{63\%} = 0,36_2$ eV) ergibt sich in überraschend guter Übereinstimmung mit der wahren Temperatur die Rechentemperatur $T_{63\%} = (2100 \pm 27)^\circ \text{K}$.

Mit dieser Rechentemperatur wurde die MAXWELL-Verteilung nach Gl. (1) berechnet. Sie läßt sich durch Parallelverschiebung so genau mit der gemessenen Verteilung zur Deckung bringen, daß die Abweichungen innerhalb der Strichbreite der Meßkurve liegen und daher in Fig. 5 nicht darstellbar sind! Der Nullwert der Anfangsenergie ist der MAXWELL-Verteilung entnommen und in Fig. 5 gekennzeichnet, nachdem theoretische und experimentelle Verteilung zur Deckung gebracht worden sind.

Durch die nahezu vollkommene Übereinstimmung zwischen theoretischer Erwartung und experimentellem Ergebnis wird einerseits die Zuverlässigkeit der Meßmethode bestätigt, andererseits der Anschluß an die klassischen Untersuchungen (l. c.) über die Energieverteilung der Glühelektronen gewonnen. In der vorliegenden Messung wurde jedoch die Energieverteilung unmittelbar bestimmt, während in den klassischen Untersuchungen an ebenen oder zylindrischen Dioden Gegenspannungscharakteristiken aufgenommen worden sind, die durch die Richtungsverteilung modifiziert sind.

5.1.1. Meßgenauigkeit. Nach mehrfachem Durchfahren der Meßkurve ergibt sich für den Mittelwert $u_m = u(i_s/2)$ der Verteilung (Fig. 5) eine Strichbreite oder eine Meßgenauigkeit von 0,004 eV. Zwei MAXWELL-Verteilungen der gleichen Temperatur von 2100°K können also voneinander getrennt werden, wenn sie um 0,004 eV gegeneinander parallel verschoben sind. In den flacheren Teilen der Kurve ist die Meßgenauigkeit der Neigung entsprechend geringer. Bei Berücksichtigung dieser Neigungsabhängigkeit wird die Temperaturbestimmung der

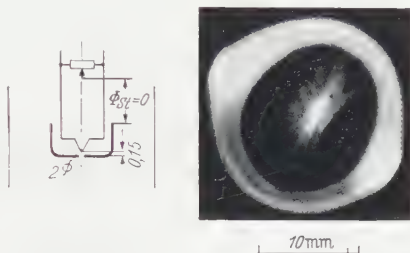


Fig. 4. Elektronenoptische Abbildung der Kathode des Strahlers I. $u_H = 27$ keV, Abstand Kathode Meßblende $l_{K-M} = 180$ mm.

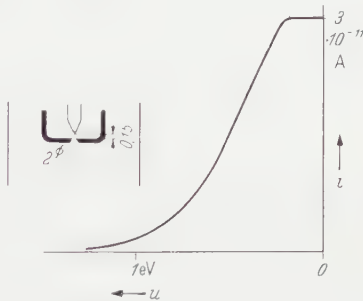


Fig. 5. Energieverteilung bei Abbildung der Kathode auf die Meßblende (Strahler I). $u_H = 27$ keV, $\Phi_{st} = 0$ V, $i_{ges} \approx 2 \cdot 10^{-7}$ Amp, $l_{K-M} = 180$ mm, $u_{63\%} = 0,36_2$ V, $T_{63\%} = 2100^\circ \text{K}$, $T_w = 2080^\circ \text{K}$.

MAXWELL-Verteilung von 2100°K um $\Delta T_{63\%} = \pm 27^\circ\text{K}$ unsicher. Innerhalb dieser statistischen Fehlergrenze liegt auch die Differenz zwischen Rechentemperatur und wahrer Temperatur $T_{63\%} - T_w = 20^\circ\text{K}$, so daß der systematische Fehler die statistische Fehlergrenze nicht übersteigt.

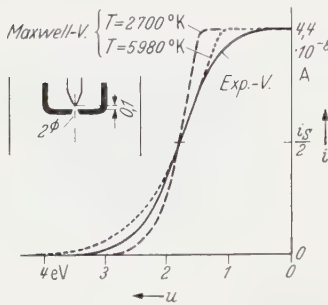


Fig. 6. Experimentelle Energieverteilung für den normalen Betriebszustand verglichen mit MAXWELL-Verteilungen (Strahler I).

$$\begin{aligned} u_H &= 27 \text{ keV}, & R_{St} &= 10^7 \Omega, \\ l_{K-M} &= 180 \text{ mm}, & T_{63\%} &= 5980^\circ\text{K}, \\ & & T_w &= 2700^\circ\text{K}. \end{aligned}$$

Die angegebene Meßgenauigkeit wird infolge zeitlicher Inkonzanz der Entladung und des Meßvorganges nicht in allen Fällen erreicht. Auch haben höhere Rechentemperaturen eine geringere Neigung der Meßkurve und dementsprechend eine geringere Meßgenauigkeit zur Folge.

5.2. Normaler Betriebszustand. Wird der Strahler bei höherer Temperatur unter „Normal“bedingungen, also bei höheren Strahlstromstärken und -dichten als in 5.1. betrieben, so treten nach Fig. 6 Abweichungen von der MAXWELL-Verteilung ein:

die Verteilung wird symmetrischer zum Mittelwert der Energie u_m und außerdem anomal verbreitert. Die „anomale“ Breite dieser Verteilung beträgt $u_{63\%} = 1,03 \text{ eV}$. Daraus ergibt sich die „anomale“ Rechentem-

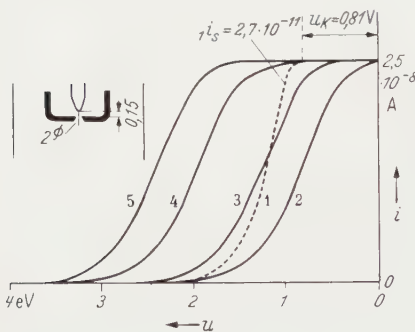


Fig. 7. Energieverteilungen für verschiedene Temperaturen (Strahler I).

$$\begin{aligned} u_H &= 27 \text{ keV}, & R_{St} &= 1 \cdot 10^7 \Omega, & l_{K-M} &= 180 \text{ mm}, \\ i_{ges}^1 &= 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ Amp}, & i_{ges}^2 \dots i_{ges}^5 &= 1 \cdot 10^{-8} \text{ Amp}, \\ T_{63\%}^1 &= 2120^\circ\text{K}, & T_{63\%}^2 \dots T_{63\%}^5 &= 4040^\circ\text{K}, \\ T_w^1 &= 2060^\circ\text{K}, & T_w^2 &= 2600^\circ\text{K}, & T_w^3 &= 2820^\circ\text{K}, \\ & & T_w^4 &= 3150^\circ\text{K}, & T_w^5 &= 3400^\circ\text{K}. \end{aligned}$$

peratur $T_{63\%} = 5980^\circ\text{K}$ gegenüber einer wahren Kathodentemperatur $T_w = 2700^\circ\text{K}$. Die anomale Breite oder die anomale Rechentemperatur sind also etwa doppelt so groß als erwartet.

Zum Vergleich sind in Fig. 6 die MAXWELL-Verteilungen für die Rechentemperatur $T_{63\%} = 5980^\circ\text{K}$ und für die wahre Temperatur $T_w = 2700^\circ\text{K}$ eingezeichnet. Keine dieser Verteilungen kann mit der gemessenen zur Deckung gebracht werden; die anomale Verteilung ist überhaupt nicht durch eine MAXWELL-Verteilung darstellbar.

In Folgendem wird die Abhängigkeit derartiger anomaler Verteilungen von verschiedenen Parametern untersucht.

5.3. Änderung der Kathodentemperatur. In Fig. 7 sind Energieverteilungen für verschiedene Kathodentemperaturen wiedergegeben. Die Verteilung 1 für die niedrigste Kathodentemperatur, die (wie in 5.1.)

zu einer Abbildung der Kathode führt, wird wieder erwartungsgemäß durch eine MAXWELL-Verteilung approximiert ($T_w = 2060^\circ \text{ K}$, $T_{63\%} = 2120 \text{ K}$). Eine Erhöhung der Kathodentemperatur hat eine Erhöhung der Strahlstromstärke und -dichte zur Folge, gleichzeitig treten anomale Verbreiterungen bzw. anomale Rechentemperaturen ein.

Von einer gewissen Grenztemperatur ($T_{Gr} \leq {}_2T_w = 2600^\circ \text{ K}$ in Fig. 7) an werden Stromstärke und Stromdichte des Elektronenstrahls (fast) unabhängig von der Kathodentemperatur. Auffällig ist, daß auch der Charakter der Energieverteilung nach Fig. 7 oberhalb der Grenztemperatur angenähert unabhängig von der Kathodentemperatur wird, so daß von dort ab die Rechentemperatur ($T_{63\%} = 4040^\circ \text{ K}$) angenähert konstant bleibt.

Diese Tatsache zeigt, daß nicht die Temperaturerhöhung an sich und auch nicht die Raumladung dicht vor der Kathode für die anomale Verbreiterung verantwortlich sind, da die Werte beider Größen auch oberhalb der Grenztemperatur monoton mit der Temperatur zunehmen. Eine Änderung der anomalen Verbreiterung findet in diesem Versuch nur solange statt als auch Strahlstromstärke und -dichte geändert werden.

Mit der Änderung der Temperatur ist nach Fig. 7 auch eine Verschiebung der mittleren Energie u_m verbunden. Eine Temperaturerhöhung unterhalb der Grenztemperatur hat eine Erniedrigung, oberhalb der Grenztemperatur eine Vergrößerung der mittleren Energie zur Folge. Die Messungen sind in Fig. 8 ausgewertet und zeigen oberhalb der Grenztemperatur eine lineare Abhängigkeit der Energieverschiebung von der Temperatur.

Die Verschiebung zu größeren Energien kann in einfacher Weise durch Annahme eines Potentialberges gedeutet werden, der sich mit steigender Temperatur vor der Kathode als Folge steigender Raumladungsdichte und steigenden negativen Steuerpotentials aufrichtet. Nur Elektronen hinreichender thermischer Energie können diesen Potentialberg überschreiten. Die zur Beschleunigung zur Verfügung stehende Potentialdifferenz ist daher von dem Gipfel des Potentialberges bis zur Anode zu rechnen.

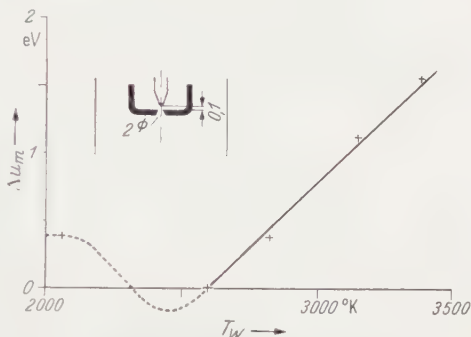


Fig. 8. Verschiebung der Energieverteilung des Strahlers I mit der Temperatur (nach Fig. 7).

$u_H = 27 \text{ keV}$, $R_{St} = 1 \cdot 10^7 \Omega$,
 $l_{K-M} = 180 \text{ mm}$, $i_{ges} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ Amp.}$

Der Grund für die „anomale“ Verschiebung zu niedrigen Energien ist dagegen nicht in so einfacher Weise erkennbar. Als Erklärungsmöglichkeiten kommen zunächst Kontaktpotentialänderungen, Energieverluste durch Querwiderstände in der Kathodenoberfläche und Energieverluste durch unelastische Streuvorgänge im Restgas in Betracht. Hier auf wird noch eingegangen werden.

5.3.1. *Wechselstromheizung.* Von praktischer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang die Frage, ob durch Wechselstromheizung (50 Hz) an

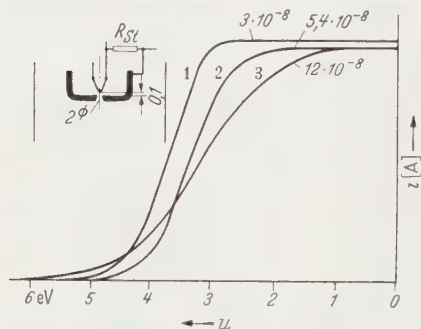


Fig. 9. Energieverteilungen für verschiedene Steuerspannungen (Strahler I).

$$u_H = 27 \text{ keV}, \quad l_{K-M} = 180 \text{ mm},$$

$$\begin{array}{l} 1 R_{Sl} = 5 \cdot 10^7 \Omega \quad 1 T_{63\%} = 4800^\circ \text{ K} \quad - \\ 2 R_{Sl} = 1 \cdot 10^7 \Omega \quad 2 T_{63\%} = 6300^\circ \text{ K} \quad 2 i_{ges} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ Amp} \\ 3 R_{Sl} = 1 \cdot 10^6 \Omega \quad 3 T_{63\%} = 9700^\circ \text{ K} \quad 3 i_{ges} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ Amp} \\ 1, 2, 3 T_w \sim 3000^\circ \text{ K} = \text{const.} \end{array}$$

Stelle der in dieser Untersuchung benutzten Gleichstromheizung eine wesentliche Verbreiterung der Energieverteilung verursacht wird.

Die direkte Messung zeigt, daß Heizung der Kathode mit technischem Wechselstrom nur zu einer Verbreiterung der Energieverteilung um weniger als 0,1 eV führt, sofern die Kathodentemperatur höher als die Grenztemperatur gehalten wird.

Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit einer rechnerischen Abschätzung¹ der periodischen (100 Hz) Tempe-

raturschwankung ($\Delta T = T_{\max} - T_{\min} = 30^\circ \text{ K}$ bei 3000° K) eines 0,15 mm starken Wolframdrahtes und der nach Fig. 8 daraus folgenden Verschiebung der mittleren Energie um $\Delta U = 1,9 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta T = 0,06 \text{ eV}$.

Für manche Zwecke ist diese Verbreiterung der Energieverteilung belanglos.

Die Unabhängigkeit der Energieverteilung von Gleich- oder Wechselstromheizung zeugt von dem Äquipotentialcharakter des Strahlers I.

5.4. *Änderung der Steuerspannung.* Wird bei konstanter Kathodentemperatur der Betrag der negativen Steuerspannung erniedrigt, so erhöht sich — in dem in Fig. 9 gewählten Arbeitsbereich — die Stromstärke und -dichte auf der Achse. Mit diesen Änderungen ist nach Fig. 9 eine anomale Verringerung der mittleren Energie und eine Vergrößerung der anomalen Verbreiterung bzw. der anomalen Rechentemperatur von 4800° K auf 9700° K verknüpft.

Die Kathodentemperatur ist also nicht die Ursache der Verbreiterung, wie schon aus der Diskussion der Temperaturabhängigkeit in 5.3. geschlossen wurde. Auch die Potentialverhältnisse in Nähe der Kathode

¹ Vgl. PLAUT, H.: Z. techn. Phys. **6**, 313 (1925).

sind nicht die unmittelbare Ursache der Verbreiterung, da in 5.3. die Erhöhung, hier dagegen die Erniedrigung des Betrages der Steuerspannung mit der Zunahme der anomalen Verbreiterung zusammenfällt. In beiden Versuchen ist jedoch die Vergrößerung der anomalen Verbreiterung mit einer Erhöhung der Strahlstromstärke und der Strahlstromdichte verknüpft.

5.5. Änderung des Abstandes: Strahler—Meßblende. Um dem Einwand zu begegnen, daß die anomale Verbreiterung von der Stärke des Meßstroms abhängt oder — mit anderen Worten — das Resultat einer Fälschung durch die Meßanordnung darstellt, wurde die Stärke des Meßstroms durch Vergrößerung des Abstandes Strahler—Meßblende (l_{K-M}) erniedrigt.

Für $l_{K-M} = 181$ mm wurde gemessen $i_s = 12 \cdot 10^{-8}$ Amp, $T_{63\%} = 9700^\circ \text{K}$ und unter sonst gleichen Bedingungen für $l_{K-M} = 245$ mm, $i_s = 2 \cdot 10^{-8}$ Amp, $T_{63\%} = 9700^\circ \text{K}$.

Die anomale Rechentemperatur ist also unabhängig von dem Abstand Strahler—Meßblende, also auch unabhängig von der Meßstromstärke¹. Aus diesem experimentellen Ergebnis ergeben sich zwei Folgerungen:

1. Die anomale Verbreiterung wird nicht durch Fehler der Meßanordnung vorgetäuscht. In diesem Fall hätte die oben angegebene Verminderung der Meßstromstärke nach den Daten der Fig. 9 mindestens eine Verminderung der Rechentemperatur um den Faktor $\frac{1}{2}$ zur Folge haben müssen¹.

2. Die Ursache der anomalen Verbreiterung ist nicht in Nähe des Meßsystems, sondern in Nähe des Strahlers zu suchen.

5.6. Änderung des Achsenabstandes. Mit dem Abstand der Meßblende von der Strahlachse nimmt die Strahlstromdichte ab, wie dies z.B. die Sättigungswerte i_s der Energieverteilungen der Fig. 10 zeigen, gleichzeitig wächst die mittlere Energie, die anomale Breite nimmt ab und der Charakter der Verteilung nähert sich einer MAXWELL-Verteilung. Es sei hervorgehoben, daß auf der Achse die energieärmsten Elektronen des Bündels auftreten.

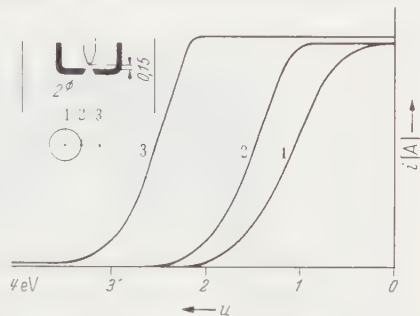


Fig. 10. Energieverteilungen des Strahlers I für verschiedene Achsenabstände (1, 2, 3).

$u_H = 27 \text{ keV}$, $R_{St} = 10^7 \Omega$, $l_{K-M} = 434 \text{ mm}$,
 $i_{ges} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ Amp}$, $T_w = 2570^\circ \text{K}$,
 $1 i_s = 3 \cdot 10^{-8} \text{ Amp}$, $1 T_{63\%} = 4160^\circ \text{K}$,
 $2 i_s = 6 \cdot 10^{-10} \text{ Amp}$, $2 T_{63\%} = 3360^\circ \text{K}$,
 $3 i_s = 6 \cdot 10^{-12} \text{ Amp}$, $3 T_{63\%} = 3080^\circ \text{K}$.

¹ Auch die in 8.3. durch Einschaltung einer kurzbrennweitigen Linse verursachte Erniedrigung der Meßstromstärke ist ohne Einfluß auf die anomale Verbreiterung.

Diese Beobachtung kann dadurch gedeutet werden, daß in Nähe der Achse des Strahlers I vor allem die Elektronen laufen, die aus der unmittelbaren Umgebung der Kathodenspitze stammen; dagegen stammen die der Achse entfernteren Strahlen von Bereichen der Kathode, die einen größeren Abstand von der Spitze haben. Wegen des negativen Steuerpotentials und der mit der Entfernung von der Spitze zunehmenden Raumladung haben die fern der Spitze emittierten Elektronen einen mit dieser Entfernung wachsenden Potentialberg zu überwinden. Hierdurch wird verständlich, daß die achsenfernen Strahlen in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund aus energiereicheren Elektronen bestehen als die achsennahen.

5.7. *Überlagerung von MAXWELL-Verteilungen.* Die Beobachtungen 5.3. und 5.6. und ihre Deutung lassen zunächst vermuten, daß die beobachteten anomalen Verbreiterungen auf die Überlagerung gegeneinander verschobener MAXWELL-Verteilungen oder von Ausschnitten daraus zurückzuführen sind. In diesem Fall sollte die anomale Verbreiterung mit steigendem (negativem) Steuerpotential zunehmen und dabei vor allem der Anteil an Elektronen großer Energie wachsen. Nach 5.4. ist jedoch das Gegenteil der Fall: die anomale Breite nimmt mit sinkendem Steuerpotential zu, außerdem wächst dabei der Anteil der Elektronen geringer Energie (Symmetrie zum Mittelwert der Energie nimmt zu).

Da sich im Strahler I immer ein Potentialberg ausbildet, so daß immer eine Ausfilterung bestimmter Energiebereiche möglich ist, ist eine Entscheidung für oder gegen obigen Erklärungsversuch auf Grund rein experimenteller Fakten nicht möglich. Durch Übergang zu positiven Steuerspannungen wäre der Potentialberg zwar vermeidbar, jedoch würden dadurch die fokussierenden Eigenschaften des Strahlers und der Äquipotentialcharakter der Kathode verloren gehen.

Daher wurden die Versuche mit dem Strahler II fortgesetzt, der infolge geeigneter Gestaltung die gewünschten Eigenschaften auch bei positiver Steuerspannung besitzt.

6. Eigenschaften des Strahlers II.

Nach Fig. 11 besteht der Strahler II aus einer Haarnadelkathode (Wo-Draht von 0,15 bis 0,25 mm \varnothing) in einer Bohrung (0,8 mm \varnothing) der Steuerelektrode. Die Spitze der Haarnadelkathode hat von der Platinblende (0,1 mm \varnothing), die die Bohrung der Steuerelektrode abschließt, einen Abstand von 0,2 bis 0,3 mm. An der Platinblende setzt das Beschleunigungsfeld zur Anode an.

Die Strahlstromdichte des bisher untersuchten Elektronenstrahlers I war bei niedrigen Stromdichten durch den Sättigungsstrom der Kathode

(vgl. 5.1.) und bei hohen Stromdichten durch die negative Steuerspannung und die Raumladung (vgl. 5.3.) vor der Kathode begrenzt.

Im Gegensatz dazu kann im Elektronenstrahler II die Strahlstromdichte bei niedrigen Stromdichten durch die Raumladung und bei hohen Stromdichten durch den Sättigungsstrom der Kathode begrenzt werden.

Auch dieses System verhält sich wie eine Äquipotentialkathode, da aus räumlichen Gründen nur Elektronen aus der Kathodenspitze oder ihrer nächsten Umgebung die Platinblende durchsetzen können.

Nach Fig. 10c besteht das Strahlenbündel aus einem intensiven *Kern*, dessen Intensität zum Rande hin nur wenig abnimmt, und aus einem diffus verlaufenden *Hof*, der den Kern umgibt.

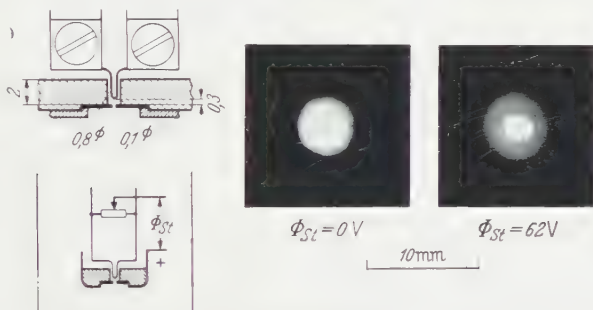


Fig. 11. Strahler II und Intensitätsverteilung im Elektronenstrahl

$$u_H = 27 \text{ keV}, \quad l_{K-M} = 180 \text{ mm}$$

Die Steuerspannung dieses Strahlers kann zwischen Null und positiven Werten gegenüber der Kathode variiert werden. Mit steigender Steuerspannung sinkt die Divergenz des Kernbündels, erreicht bei etwa 100 V einen Minimalwert und wächst dann wieder. Durch die Steigerung der Steuerspannung von Null an tritt außerdem — auf Kosten der Raumladung vor der Kathode — eine Erhöhung der Strahlstromstärke ein, die bei einer Steuerspannung von 10 bis 20 V infolge Sättigung einen Grenzwert erreicht und von dort ab angenähert unabhängig von einer weiteren Erhöhung der Steuerspannung bleibt. Der Durchmesser des Kerns ist bei konstanter Steuerspannung (60 V) unabhängig von der Strahlstromstärke bzw. Kathodentemperatur. Die Intensität des diffusen Hofes ist proportional der Intensität des Kerns bei konstanter Steuerspannung.

7. Energieverteilungen im Kerngebiet des Strahlers II.

7.1. Änderung der Kathodentemperatur und der Steuerspannung (Strahler II). In Fig. 12 sind die Energieverteilungen des Strahlers II für drei verschiedene Kathodentemperaturen und für die beiden Steuerspannungen 0 und 62 V wiedergegeben.

Für die tiefste Kathodentemperatur decken sich die Energieverteilungen 1, 1* der beiden Steuerspannungen angenähert. Die Rechentemperaturen differieren „nur“ um 500°K .

Eine Steigerung der Kathodentemperatur treibt jedoch die zu beiden Steuerspannungen gehörenden Verteilungen auseinander und bewirkt eine starke anomale Verbreiterung der Verteilung für positive Steuer-

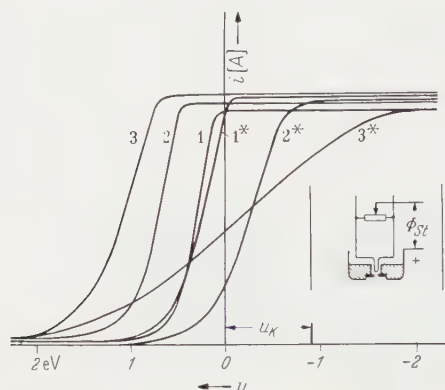


Fig. 12. Energieverteilungen für verschiedene Temperaturen und Steuerspannungen (Strahler II).

$u_H = 27 \text{ keV}$, $l_{K-M} = 180 \text{ mm}$, $u_K = 0,89 \text{ eV}$,

	$\Phi_{St} \text{ (V)}$	$i_{St} \text{ (Amp)}$	$i_{ges} \text{ (Amp)}$	$i_S \text{ (Amp)}$	$T_{63\%} \text{ (}^\circ\text{K)}$
1	0	—	—	$6,4 \cdot 10^{-12}$	1760
1*	62	$3 \cdot 10^{-8}$	—	$1,2 \cdot 10^{-11}$	2260
2	0	—	—	$3,2 \cdot 10^{-11}$	1910
2*	62	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$	3160
3	0	—	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	3020
3*	62	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	11000

spannung ($T_{63\%} = 11000^\circ \text{K}$ für $U_{St} = 62 \text{ V}$ gegenüber $T_{63\%} = 3020^\circ \text{K}$ für $U_{St} = 0$ bei gleicher Kathodentemperatur).

7.1.1. Raumladungseinfluß. An diesem Versuch wird besonders deutlich, daß die anomale Verbreiterung nicht eine Funktion der Raumladungsdichte an der Kathode sein kann, denn die schmale Energieverteilung 3 ist bei Raumladungsbegrenzung, die verbreiterte Verteilung 3* dagegen ohne Raumladungsbegrenzung (Sättigung) gewonnen.

Die Verschiebung der MAXWELL-Verteilungen 1, 2, 3 durch die Temperaturerhöhung kann wie in 5.3. durch die Annahme eines Potentialberges gedeutet werden, der sich vor der Kathode als Folge zunehmender Raumladung aufbaut.

7.1.2. Spektrometerwirkung. Die Vermutung, daß die anomale Verbreiterung durch eine Art Spektrometerwirkung zustande kommt, indem das inhomogene Feld im Strahler Elektronen unterschiedlicher Energie aus der zur Verfügung stehenden MAXWELL-Verteilung auswählt und im Strahl bündelt, wird durch die Versuche 7.1. widerlegt. Die anomale Breite der Verteilungen 1*, 2*, 3* in Fig. 12 wächst nämlich mit zunehmender Strahlstromdichte, obwohl die Potentialverhältnisse im Strahler wegen der relativ hohen und konstanten Steuerspannung (60 V) und Feldstärke ($\sim 1000 \text{ V/cm}$) nicht wesentlich verändert sein können.

Wie in 5.1. ist auch in dem Versuch 7.1. die anomale Verbreiterung mit der Strahlstromstärke und der Strahlstromdichte nach Größe und

Vorzeichen in gleicher Weise gekoppelt; also werden auch die Ursachen der Erscheinung bei beiden Strahlern die gleichen sein.

7.2. *Wechselstromheizung.* Wechselstromheizung hat wie in 5.3.1. nur eine fast unmerkliche Verbreiterung der Verteilung zur Folge, so daß hieraus der Äquipotentialcharakter der Anordnung folgt.

7.3. *Änderung des Achsenabstandes.* Auch die anomale Breite der Verteilung des Strahlers II nimmt (wie in 5.6.) nach Fig. 13 mit dem Achsenabstand ab.

Dieses Verhalten ist nach 7.1. insofern zu erwarten, als auch die Strahlstromdichte mit dem Achsenabstand abfällt und aus den bisherigen Versuchen zu entnehmen ist, daß die Breite der Verteilung in direktem Zusammenhang mit der Strahlstromdichte steht. Die Vorgänge in der Achse des Strahlenbündels haben nach diesem Befund nur beschränkten Einfluß auf die Energieverteilung in den äußeren Bereichen des Strahls; das gleiche gilt für die Strahlstromstärke.

Im Gegensatz zum Strahler I tritt beim Strahler II erwartungsgemäß keine Erhöhung der mittleren Energie mit dem Achsenabstand ein, da hier der negative Potentialberg fehlt, sondern im Gegenteil eine, wenn auch nur geringfügige, Erniedrigung.

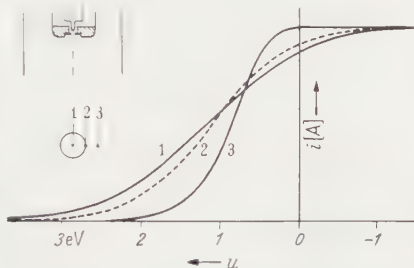


Fig. 13. Energieverteilungen des Strahlers II für verschiedene Achsenabstände (1, 2, 3).

$$u_H = 27 \text{ keV}, \quad \Phi_{gl} = + 52 \text{ V},$$

$$l_{K-M} = 410 \text{ mm}, \quad i_{ges} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ Amp.}$$

	i_s (Amp)	$T_{63\%}$ (°K)	T_{10}
1	$1,6 \cdot 10^{-8}$	9600	~ 3000
2	$8,8 \cdot 10^{-9}$	8300	~ 3000
3	$3,6 \cdot 10^{-11}$	4000	~ 3000

8. Energieverteilungen im diffusen Hof des Strahlers II.

Der in Fig. 13 untersuchte Abstand 3 ragt schon weit aus dem Kern heraus in das Gebiet des diffusen Hofes. Wird in diesem Gebiet die Analyse über einen größeren Energiebereich erstreckt, so treten die in Fig. 14 dargestellten Verteilungen auf. Während ihre Form und Breite weitgehend unabhängig vom Steuerpotential ist, verschiebt sich ihre Lage um das Steuerpotential. Die Nullenergie (Einsmündung der Verteilung in den Sättigungswert i_s) ist um den Betrag des Steuerpotentials geringer als die Energie der Primärelektronen (abgesehen von Kontaktpotentialdifferenzen).

Hieraus leitet sich zwanglos die Erklärung ab, daß der diffuse Hof durch Sekundärelektronen aus der Steuerelektrode gebildet wird. Die Sekundärelektronen stammen aus dem Inneren der Steuerelektrode und werden durch den Aufprall der thermisch emittierten Elektronen auf die Steuerelektrode ausgelöst. Die Zahl der durch Ionenaufprall (aus

dem Restgas) ausgelösten Sekundärelektronen ist vergleichsweise dagegen gering, da die Intensität des diffusen Hofes vom Druck des Restgases (10^{-3} bis 10^{-5} Torr) fast unabhängig ist. Sekundärelektronen der Startenergie Null haben in Übereinstimmung mit diesen Messungen eine um das Steuerpotential geringere Energie als direkt von der Kathode stammende Elektronen.

Bemerkenswert ist die relativ große Breite der Energieverteilung der Sekundärelektronen (Rechentemperatur $T_{63\%} = 38000^\circ \text{K}$). Sie unterscheiden sich nach Fig. 14 von MAXWELL-Verteilungen gleicher

Temperatur durch den stärkeren Anteil von Elektronen höherer Energie.

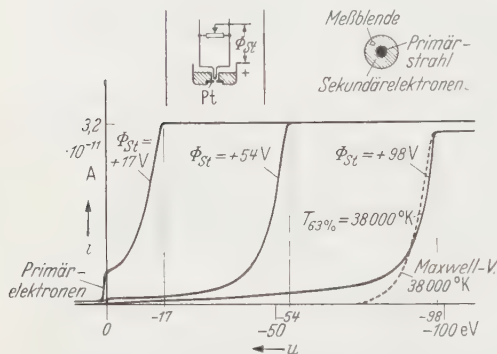


Fig. 14. Energieverteilungen im diffusen Hof des Strahlers II für verschiedene Steuerspannungen.

$u_H = 27 \text{ keV}$, $l_{K-M} = 240 \text{ mm}$.

9. Einfluß

von Elektronenlinsen.

Aus den vorangegangenen Untersuchungen hatte sich ergeben, daß die anomale Verbreiterung der Energieverteilung unmittelbar von Stromdichte und -stärke des Elektronenstrahls abhängen.

Dementsprechend sollte eine Änderung der Verteilung

der Stromdichte längs der Achse des Elektronenbündels durch magnetische oder elektrische Felder, also z.B. durch Elektronenlinsen eine Änderung der Energieverteilung zur Folge haben. Eine Vergrößerung der „mittleren“ Strahlstromdichte (gemittelt über den Abstand Strahler—Meßblende) durch eine Linse sollte also eine Verbreiterung der Energieverteilung verursachen.

9.1. Erhöhung der mittleren Strahlstromdichte. Die mittlere Strahlstromdichte könnte z.B. durch Abbildung der Kathode auf die Meßblende mittels einer Elektronenlinse erhöht werden. Gleichzeitig würde hierdurch aber eine Änderung der Sättigungsstromstärke¹ i_s und der Neigung² der zur Messung gelangenden Strahlen erfolgen, außerdem würden in diesem Fall die Elektronen achsenferner Strahlen mit in die Messung einbezogen werden, die nach 5.6. und 7.3. eine andere Energieverteilung besitzen als die achsennahen.

¹ Zumindest in dem in 5.5. angegebenen Bereich besteht jedoch Unabhängigkeit der Verteilung von der Meßstromstärke.

² Zumindest bis zu einem Winkel $\vartheta = 1 \cdot 10^{-2}$ des Elektronenstrahls gegen die Achse des Meßkäfes besteht nach der experimentellen Prüfung Unabhängigkeit der Energieverteilung.

Um zunächst den Einfluß dieser Parameter auszuschalten, wurde das Elektronenbündel nach Fig. 15 mit einer magnetischen Linse großer Brennweite soweit überfokussiert, bis die Meßstromstärke wieder ihren ursprünglichen Wert ($i_s = 1 \cdot 10^{-9}$ Amp) annahm. Durch diese Art der Fokussierung wird also die Meßstromstärke nicht, die Neigung und die Auswahl der vermessenen Strahlen nur unwesentlich geändert; allein die „mittlere“ Stromdichte wird erhöht. Das Resultat der Fokussierung ist nach Fig. 15 eine erhebliche Verbreiterung der Energieverteilung: ($T_{63\%} = 4020^\circ$ K ohne Fokussierung, $T_{63\%} = 5550^\circ$ K mit Fokussierung), wobei der Mittelwert u_m angenähert erhalten bleibt.

MAXWELL-Verteilungen sehr geringer Strahlstromdichte wurden erwartungsgemäß durch die Fokussierung nicht merklich verändert. Die Verbreiterung infolge der Fokussierung ist also nicht etwa eine unmittelbare Folge des magnetischen Feldes z. B. infolge chromatischer Linsenfehler, sondern eine Folge der durch das Feld erhöhten mittleren Stromdichte.

Die durch Fokussierung verbreiterten Energieverteilungen weisen energieärmere Elektronen auf als die ursprünglichen. Diese Elektronen können nicht durch Spektrometerwirkung des Magnetfeldes der Linse aus den Randpartien des Elektronenbündels in die Umgebung der Achse gelenkt sein, da in 5.6. gezeigt worden war, daß die Elektronenenergie mit dem Abstand von der Achse des Bündels zunimmt. Auch ergeben einfache Abschätzungen, daß die Spektrometerwirkung der magnetischen Linse für derartige Effekte zu klein wäre.

Versuche mit dem Strahler II zeigten das gleiche Resultat, obwohl hiernach die Abweichungen der mittleren Energie von Strahlen verschiedenen Achsenabstandes besonders geringfügig sind.

Die Beeinflussung der Energieverteilung durch die Fokussierung ist also nicht auf eine Veränderung der Auswahl unter den zur Verfügung stehenden Elektronenenergien zurückzuführen, sondern auf eine Veränderung der Elektronenenergie selbst als Folge der Erhöhung der mittleren Strahlstromdichte. Außerdem ist in diesem Fall einwandfrei zu konstatieren, daß die Beeinflussung der Energieverteilung außerhalb des Beschleunigungsraumes eintritt, wo die Elektronen ihre volle, relativ hohe Energie (27 keV) erreicht haben.

9.2. Verminderung der mittleren Strahlstromdichte. Bei den Versuchen ohne Linsen treten die höchsten Strahlstromdichten in Nähe des

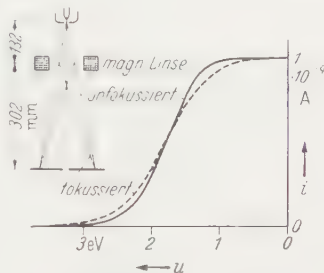


Fig. 15. Energieverteilung bei Fokussierung. Die Stromdichteverteilung in der Meßebeine ist durch die Fokussierung nicht geändert (Strahler I).

$u_H = 27$ keV,
unfokussiert: $T_{63\%} = 4020^\circ$ K,
fokussiert: $T_{63\%} = 5550^\circ$ K

Strahlers auf. Um eine merkliche Erniedrigung der mittleren Strahlstromdichte durch eine Linse herbeizuführen, muß also das Elektronenbündel möglichst in Nähe des Strahlers durch eine Linse möglichst kurzer Brennweite divergent gemacht werden. Um den Unterschied in der mittleren Strahlstromdichte zwischen den beiden Betriebszuständen so groß wie möglich zu halten, ist es ferner zweckmäßig, die Divergenz des vom Strahler ausgehenden Elektronenbündels möglichst klein zu halten. Die eigentliche Schwierigkeit, eine wesentliche Erniedrigung der mittleren Strahlstromdichte herbeizuführen, besteht jedoch darin, daß die

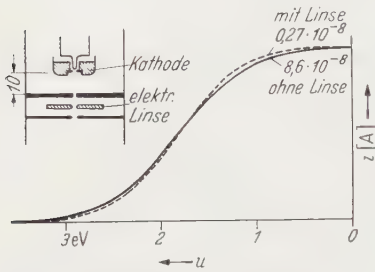


Fig. 16. Energieverteilung hinter einer kurz-brennweitigen, in unmittelbarer Nähe des Strahlers II befindlichen Linse.

$u_H = 27 \text{ keV}$, $l_{K-M} = 258 \text{ mm}$,
 $\Phi_{St} = 120 \text{ V}$, $i_{ges} = 10^{-6} \text{ Amp}$,
 ohne Linse: $T_{63\%} = 6090^\circ \text{ K}$,
 mit Linse: $T_{63\%} = 5660^\circ \text{ K}$.

rotationssymmetrischen Elektronenlinsen Sammellinsen darstellen, wodurch zunächst eine hier unerwünschte Erhöhung der Strahlstromdichte in Nähe des Fokussierungspunktes eintritt.

Trotz dieser Schwierigkeiten gelang es, nach Fig. 16 mit Hilfe einer in Nähe des Strahlers II angebrachten elektrischen Einzellinse kurzer Brennweite eine Verminderung der anomalen Verbreiterung der Energieverteilung nachzuweisen: ($T_{63\%} = 6090^\circ \text{ K}$ ohne Linse, 5660° K mit Linse).

9.3. Keine Änderung der mittleren Strahlstromdichte. Eine kurz-brennweitige ($f = 7,5 \text{ mm}$) elektrische Einzellinse, die in größerer Entfernung ($l_{k-L} = 232 \text{ mm}$) vom Strahler aufgestellt war, verursachte keine merkliche Veränderung der Energieverteilung (sowohl von MAXWELL-Verteilungen wie von anomal verbreiterten Verteilungen bis $T_{63\%} = 4060^\circ \text{ K}$, bei Meßströmen bis $i_s = 2,9 \cdot 10^{-9} \text{ Amp}$, Strahlströmen $i_{ges} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ Amp}$ und einer Entfernung Linse—Meßblende $l_{k-M} = 455 \text{ mm}$). Dies ist nach den vorhergehenden Bemerkungen verständlich, weil die Strahlstromdichte am Ort der Linse wegen der Divergenz des Elektronenbündels sehr herab gesetzt ist und die Strahlstromstärke wegen der geringen Öffnung der Gesichtsfeldblende ($0,1 \text{ mm}$) in und hinter der Linse entsprechend reduziert ist. Die mittlere Strahlstromdichte wird unter diesen Umständen durch die Linse nur unwesentlich geändert.

9.4. Elektronenmikroskopische Anordnungen. Die Verbreiterung der Energieverteilung durch Fokussierung ist unter anderem von Interesse für die chromatische Aberration hochauflösender Elektronenmikroskope. Daher wurde die in Fig. 17 dargestellte typische Anordnung, die aus einem Kondensor und einem kurz-brennweitigen Objektiv besteht, hin-

sichtlich der austretenden Energieverteilung untersucht. Bei optimaler Bildhelligkeit und den angegebenen Daten ergeben sich die in Fig. 17 dargestellten Energieverteilungen mit den Rechentemperaturen $T_{63\%} = 4060^\circ \text{ K}$ ohne Kondensor und $T_{63\%} = 5930^\circ \text{ K}$ mit Kondensor, bei einer wahren Kathodentemperatur von $T_w = 2570^\circ \text{ K}$. Aus diesen Daten oder besser direkt aus der Energieverteilung läßt sich — unter Zugrundelegung der chromatischen Fehlerkonstante, der Winkelverteilung der abbildenden Strahlung und der Objektivapertur — das chromatisch bedingte Auflösungsvermögen der elektronenmikroskopischen Anordnung berechnen.

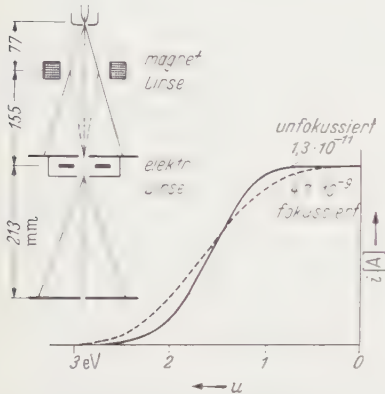


Fig. 17. Wirkung eines Kondensors bei elektronenoptischer Abbildung auf die Energieverteilung (Strahler I).

$$u_H = 27 \text{ keV}, \quad R_{St} = 1 \cdot 10^7 \Omega, \\ i_{ges} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ A.}$$

unfokussiert: $T_{63\%} = 4060^\circ \text{ K}$,
fokussiert: $T_{63\%} = 5930^\circ \text{ K}$,
 $T_w = 2570^\circ \text{ K}$.

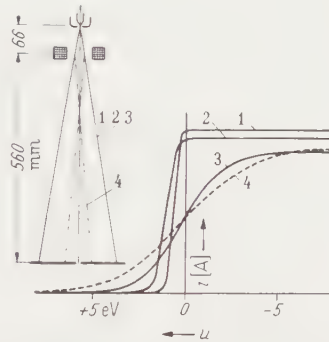


Fig. 18. Energieverteilungen bei stärkeren Strahlstromdichten und -stärken (Strahler I).

$$u_H = 27 \text{ keV}, \quad 2, 3, 4 T_w \sim 2800^\circ \text{ K} = \text{const.}$$

		$i_{ges} \text{ (Amp)}$	$i_s \text{ (Amp)}$	$T_{63\%} (^\circ \text{K})$
1	nicht fokussiert	—	$6,3 \cdot 10^{-12}$	2450
2	"	—	$2,3 \cdot 10^{-9}$	4620
3	"	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	19000
4	fokussiert	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	30500

In der Praxis der Elektronenmikroskopie wird man unter Umständen höhere Rechentemperaturen annehmen können, weil dort wegen besser korrigierter Kondensoren, günstigerer Strahler und höherer Anodenpotentiale (vgl. auch 10.) höhere Strahlstromdichten auftreten können als in diesem Beispiel.

9.5. Stärkere Strahlströme. Eine weitere Vergrößerung der Strahlstromdichte und -stärke kann zu einer weiteren Verbreiterung der Energieverteilung führen. In Fig. 18 z. B. ist die schmale Energieverteilung, die sich bei niedriger Kathodentemperatur im Abbildungszustand (vgl. 5.1.) einstellt, den Energieverteilungen (2., 3., 4.) gegenübergestellt worden, die sich bei höherer Kathodentemperatur ($T_w = \text{const} \sim 2800^\circ \text{ K}$) ergeben.

Verteilung 2 entsteht bei der Einstellung des „normalen“ Betriebszustandes, Verteilung 3 und 4 bei höheren Strahlströmen ($i_{ges} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ Amp}$).

die durch Erniedrigung des Betrages der Steuerspannung eintreten. Die Folge ist bei der Energieverteilung ohne Fokussierung eine Erhöhung der Rechentemperatur auf 19000°K und mit Fokussierung sogar auf 30500°K . Da die magnetische Linse starken Astigmatismus aufwies, werden besser korrigierte Systeme die Rechentemperatur noch weiter erhöhen.

Die mittleren Energien dieser Verteilungen weichen im Verhältnis zur Änderung ihrer Breite nur wenig voneinander ab.

Strahlströme von der Größenordnung einiger Milliampere treten in Oszillographenröhren und in Feinfokus-Röntgenröhren auf. Auch hier kann der chromatische Linsenfehler im Zusammenhang mit der anomalen Verbreiterung der Energieverteilung für das Auflösungsvermögen von Interesse werden.

9.6. Näherungsformel für anomale Rechentemperatur. Die Auswertung der experimentellen Daten ergibt für den Strahler I in erster Näherung einen linearen Zusammenhang zwischen der Rechentemperatur und der axialen Strahlstromdichte j in 10 cm Entfernung¹ vom Strahler:

$$\frac{T_{63\%}}{^{\circ}\text{K}} = 3000 + 1,6 \cdot 10^6 \cdot \frac{j}{\text{Amp/cm}^2} \quad (3)$$

für den Bereich $5 \cdot 10^{-4} \text{ Amp/cm}^2 \leq j \leq 7 \cdot 10^{-3} \text{ Amp/cm}^2$ und für eine Elektronenenergie von etwa 30 keV. Da die Strahlstromstärke unter den gewählten Voraussetzungen in funktionalem Zusammenhang mit der Stromdichte steht, ist die Rechentemperatur implizite auch von der Strahlstromstärke abhängig².

Für $j < 5 \cdot 10^{-4} \text{ Amp/cm}^2$ geht die anomale Rechentemperatur nach Gl. (3) in die wahre Kathodentemperatur über, für $j > 7 \cdot 10^{-3} \text{ Amp/cm}^2$ ergibt das Experiment ebenfalls geringere Werte als Gl. (3). Die Kurve 3 in Fig. 18 hat z.B. eine Rechentemperatur von 19000°K gegenüber einer nach Gl. (3) errechneten Temperatur von 47000°K .

Gl. (3) gibt auch die Rechentemperaturen des Strahlers II, allerdings mit größerer Unsicherheit, wieder.

Durch einmalige Fokussierung mit langbrennweitigen Linsen großer Öffnung kann eine Erhöhung der Rechentemperaturen bis zu einem Faktor kleiner als 2 eintreten. Da bisher nur Linsen mit relativ starkem Astigmatismus untersucht worden sind, läßt die Verwendung besserer Linsen eine weitere Erhöhung der Rechentemperatur erwarten.

¹ Hierbei ist angenommen, daß wegen der Divergenz des Elektronenbündels größere Entfernungen als 10 cm vom Strahler nicht wesentlich zu der anomalen Verbreiterung beitragen.

² Allerdings zeigen die Versuche in 5. und 7., daß die anomale Rechentemperatur in erster Linie eine Funktion der Strahlstromdichte und erst in zweiter Linie eine Funktion der Strahlstromstärke ist.

10. Änderung des Anodenpotentials.

Eine Änderung des Anodenpotentials hat bei konstanter Kathodentemperatur eine Änderung der Strahlstromstärke und der Strahlstromdichte oder der Raumladungsdichte im Strahl zur Folge. Die bisherigen Versuche zeigen die Abhängigkeit der Energieverteilung von diesen Parametern; daraus folgt die Notwendigkeit bei der Variation des Anodenpotentials, mindestens einen von ihnen, z.B. die Strahlstromdichte, konstant zu halten.

10.1.1. Konstante axiale Stromdichte. Wird die axiale Strahlstromdichte in der Ebene der Meßblende bei Änderung des Anodenpotentials durch entsprechende Änderung des Steuerpotentials konstant gehalten ($i_s = \text{const}$), so ist die Erhöhung des Anodenpotentials mit einer Herabsetzung der Strahlstromstärke und der axialen Raumladungsdichte ϱ verknüpft (vgl. Tabelle 1). Nach den bisherigen Er-

Tabelle 1. Änderung des Anodenpotentials bei konstanter axialer Stromdichte und Gegenversuch (10.1.1. und 10.1.2.)

U_A (keV)	i_{ges} (10^{-8} Amp)	i_s (10^{-8} Amp)	ϱ_s/ϱ_n	$T_{63\%}$ (°K)
13,5	8,5	0,6	2	3300 ± 70
27	3,5	0,6	1,4	3300 ± 70
54	1,1	0,6	1	3300 ± 70
27	5,5	0,85	2	3670 ± 30
27	3,5	0,6	1,4	3500 ± 30
27	2,3	0,43	1	3340 ± 30

fahrungen sollte hierdurch die anomale Breite der Energieverteilung verringert werden. Tatsächlich hat unter diesen Umständen die Änderung des Anodenpotentials keine Änderung der Energieverteilung zur Folge: die Verteilungen decken sich innerhalb der für diesen Versuch ziemlich hohen Fehlergrenze von $T = \pm 70^\circ \text{K}$.

10.1.2. Gegenversuch bei konstantem Anodenpotential. Um zu prüfen, wie groß etwa die in 10.1.1. erwartete aber nicht eingetretene Verbreiterung der Energieverteilung hätte sein müssen, wurde in einem Gegenversuch bei konstantem Anodenpotential die Strahlstromstärke herabgesetzt (vgl. Tabelle 1). Hierdurch wurden auch die axiale Stromdichte und die axiale Raumladungsdichte, letztere um den gleichen Faktor wie in 8.1.1. vermindert. In diesem Versuch mit konstantem Anodenpotential wurde die erwartete Verminderung der Rechentemperatur beobachtet, trotzdem die Strahlstromstärke in geringem Maße variiert wurde wie in 8.1.1. In dem Versuch 10.1. hätte also erst recht eine Verminderung der Rechentemperatur eintreten müssen, falls nicht durch die Erhöhung des Anodenpotentials andere Effekte ins Spiel gekommen sind.

10.2. Folgerung. Durch die Erhöhung des Anodenpotentials tritt also eine zusätzliche Verbreiterung der Energieverteilung ein. Dieser Befund ist zunächst von praktischem Interesse. Ob allerdings aus diesem Versuch gefolgert werden darf, daß die Wechselwirkung der Elektronen mit ihrer Energie zunimmt, oder daß etwa die veränderte Strahlgeometrie in Nähe des Strahlers (höhere Strahlstromdichte?) für diesen Effekt verantwortlich zu machen ist, sollte vorsichtigerweise weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

11. Änderung der Anode.

Bei den bisher untersuchten Strahlern wurde die Anode durch die Wandung des Entladungsgefäßes gebildet ($r = 64$ mm). Die Einführung einer Anode in Form einer Blende mit einer Öffnung von 1 mm \varnothing in 8 mm Abstand von der Kathode erhöht die Feldstärke vor der Kathode und zieht damit auch eine Vergrößerung der Strahlstromdichte und Strahlstromstärke nach sich.

Durch Erhöhung des Steuerpotentials auf etwa den doppelten Wert konnten nahezu die ursprünglichen Werte der Strahlstromstärke und der Strahlstromdichte wieder eingestellt werden.

Unter diesen Umständen hatte die Einführung der Anode eine Verbreiterung der Energieverteilung zur Folge. Ob dieses Resultat eine Folge stärkerer Wechselwirkung bei höherer Elektronenenergie ist, bedarf ebenfalls weiterer Untersuchungen.

12. Austrittsarbeitsdifferenzen.

12.1. Zwischen Kathode und Meßkäfig.

12.1.1. Betrag. Die Austrittsarbeitsdifferenz oder die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Kathode (Wolfram) und Meßkäfig (Gold) ergibt sich in Fig. 5, 7 und 11 aus der Lage der Einmündung der MAXWELL-Verteilung in den Sättigungswert des Meßstromes. Demnach ist dort die Austrittsarbeit der Kathode um $0,81$ bzw. $0,89$ eV größer als die des Meßkäfigs. Da die Austrittsarbeit von reinem Wolfram ($4,52$ eV)¹ geringer ist als die von reinem Gold ($4,8$ eV)², muß angenommen werden, daß die Austrittsarbeit von Wolfram infolge Sauerstoffbedeckung durch das Restgas (Dampfdruck 10^{-4} bis 10^{-5} Torr) stärker gewachsen ist als die Austrittsarbeit des Sauerstoff-bedeckten Golds. Dies entspricht den bisherigen Erfahrungen, da maximale Erhöhungen der Austrittsarbeit bei Wolfram bis $9,3$ eV³ und bei Gold bis etwa $6,1$ eV⁴ infolge Sauerstoff-

¹ Vgl. z.B. HERRING, C., u. NICHOLS: Rev. Mod. Phys. **21**, 185 (1949).

² Vgl. z.B. BECKER, I. A.: Rev. Mod. Phys. **7**, 95 (1935).

³ KINGDON, K. H.: Phys. Rev. **24**, 510 (1924).

⁴ WHALLEY, H. K., u. E. K. RIDEAL: Proc. Roy. Soc. A **140**, 484 (1933).

bedeckung beobachtet worden sind. Der Einfluß der Rußschicht auf die Austrittsarbeit von Gold ist noch ungeklärt. Möglicherweise ist sie jedoch die Ursache der beobachteten Differenz.

12.1.2. Einfluß des Dampfdrucks. Eine Änderung des Dampfdrucks verursacht für hinreichend niedrige Drücke unter Umständen eine Parallelverschiebung der Energieverteilung, jedoch keine Veränderung ihrer Breite.

So wurde beispielsweise bei den in Fig. 19 dargestellten Verteilungen durch Erhöhung des Dampfdrucks¹ von $0,8 \cdot 10^{-4}$ auf $4 \cdot 10^{-4}$ Torr die mittlere Energie um $\Delta U = 0,076 \pm 0,003$ eV vergrößert. Gleichzeitig wurde dadurch die Meßstromstärke von ${}_1 i_s = 3,1 \cdot 10^{-11}$ Amp auf ${}_2 i_s = 1,86 \cdot 10^{-11}$ Amp vermindert².

Der Grund für die Energieerhöhung und für die Stromstärkenverminderung durch die Erhöhung des Dampfdrucks ist in einer Erhöhung der Austrittsarbeit der Kathode infolge einer Änderung der Oberflächenbedeckung zu suchen. Da es sich in Fig. 19 um MAXWELL-Verteilungen handelt, und da in diesem Fall die Meßstromstärke i_s proportional zur Stromdichte an der Kathode ist, muß sich die Änderung der Austrittsarbeit ΔU_A auch mit Hilfe des RICHARDSON-Gesetzes bestimmen lassen:

$$\Delta U_A = U_{A1} - U_{A2} = kT \cdot \ln i_{s/2} i_s = 0,075 \pm 0,005 \text{ eV.}$$

Dieser Wert steht nach Vorzeichen und Größe in Übereinstimmung mit dem oben direkt aus der Energieverschiebung ermittelten Wert ($\Delta U = \Delta U_A$), so daß die Deutung der Energieverschiebung als Folge einer Änderung der Austrittsarbeit bestätigt wird.

12.1.3. Anomale Verschiebung als Folge der Änderung der Austrittsarbeit. Nicht allein durch Änderung des Dampfdrucks, sondern auch durch Änderung der sonstigen Entladungsbedingungen wie z. B. der Kathodentemperatur oder des Steuerpotentials wird die Bedeckung der Kathode und damit die Austrittsarbeit geändert. Zum Beispiel verursacht eine sprunghafte Änderung dieser Größen im Strahler II außer einer sprunghaften auch eine langsam verlaufende Änderung des Strahlstroms, die ein Zeichen für eine langsame Änderung der Austrittsarbeit

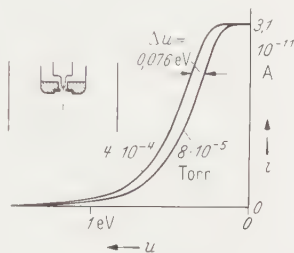


Fig. 19. Dampfdruck und Energieverteilung.

$U_H = 27 \text{ keV}$, $I_K \approx 240 \text{ mA}$,
 $\phi_{St} = 6,2 \text{ V}$, $T_{c3/4} = 1690 \text{ K}$

¹ Mit dem Ionisationsmanometer gemessen.

² Um den Vergleich der beiden Verteilungen zu erleichtern, wurde die Verminderung der Meßstromstärke ${}_1 i_s$ durch die Erhöhung des Dampfdrucks durch eine entsprechende Erhöhung der Temperatur um etwa 30° K wieder ausgeglichen. Hierbei wird in Übereinstimmung mit der Erfahrung von I. LANGMUIR [Z. angew. Chem. **46**, 719 (1933)] angenommen, daß diese geringe Temperaturänderung keine in Betracht kommende Änderung der Austrittsarbeit nach sich zieht.

infolge der Einstellung eines neuen Gleichgewichtszustandes der Oberflächenbedeckung der Kathode ist.

Andererseits wird nach 9.1. durch die Fokussierung mit Elektronenlinsen zwar die Breite der Energieverteilungen, kaum jedoch die Lage ihres Mittelwertes verändert. Auch die Bedeckung der Kathode bzw. ihre Austrittsarbeit wird durch die Einschaltung der Linse kaum geändert, besonders wenn die Linse in größerer Entfernung vom Strahler angeordnet ist.

Hierdurch wird der Schluß nahegelegt, daß die anomalen Verschiebungen nicht in kausalem Zusammenhang mit den anomalen Verbreiterungen stehen, sondern auf eine Änderung der Austrittsarbeit der Kathode zurückzuführen sind, da sie nur dann auftreten, wenn die Entladungsbedingungen der Kathode geändert worden sind. Die Größe der anomalen Energieverschiebung wäre demnach ein direktes Maß für die Änderung der Austrittsarbeit.

Selbstverständlich können derartige Änderungen der Austrittsarbeit auch diejenigen Verschiebungen teilweise kompensieren oder sogar überkompensieren, für die vorher (6.1.) allein Potentialschwellen als Folge von Raumladungen oder negativen Steuerpotentialen verantwortlich gemacht worden sind.

12.2. Örtliche Unterschiede der Austrittsarbeit.

12.2.1. *Bisherige Ergebnisse.* Die Austrittsarbeit ist nicht örtlich konstant, sondern eine Funktion der angeschnittenen Kristallflächen und der unterschiedlichen Bedeckung durch Fremdschichten. Bei reinem Wolfram z.B. wurden als Extremwerte der Austrittsarbeit $U_{A(111)} = 4,39$ eV und $U_{A(112)} = 4,69$ eV mit den Mengenkonstanten $A_{(111)} = 35$ Amp/cm² °K² und $A_{(112)} = 125$ Amp/cm² °K² gemessen, während von dem gleichen Autor die Mittelwerte zu $U_{A,m} = 4,53$ eV und $A_m = 60$ Amp/cm² °K² angegeben werden¹.

Die Unterschiede in der Austrittsarbeit müssen natürlich bei gleichzeitiger Messung der Elektronenströme verschiedener Kristallflächen zu einer entsprechenden Verbreiterung der Energieverteilung führen, die damit eine Funktion der Differenz der Austrittsarbeiten, der Mengenkonstanten und der Flächenverhältnisse der beteiligten Kristallflächen wird.

Die Messungen der Energieverteilung (Anlaufstromcharakteristik) reiner Wolfrankathoden zeigen in den Untersuchungen von RICHARDSON, SCHOTTKY und GERMER (l. c.) Übereinstimmung mit der Annahme einer einheitlichen Austrittsarbeit, in den Untersuchungen von NOTTINGHAM (l. c.) dagegen Abweichungen davon, die NOTTINGHAM auf die Wirkung eines Reflexionskoeffizienten an der Oberfläche zurückführt, die

¹ NICHOLS, M. N.: Phys. Rev. **57**, 297 (1940).

aber nach NICHOLS und HERRING (l. c.) auch durch örtliche Unterschiede in der Austrittsarbeit gedeutet werden können.

12.2.2. Einfluß auf MAXWELL-Verteilung (5.1.). Die Übereinstimmung der in Fig. 5 wiedergegebenen Verteilung mit der MAXWELL-Verteilung ist deshalb so überraschend, weil die Kathode nach Fig. 4 bei dieser Temperatur eine örtlich stark unterschiedliche Emission aufweist, und daher örtliche Unterschiede in der Austrittsarbeit erwartet werden sollten. Das Nichtauftreten einer Verbreiterung als Folge derartiger Differenzen ist vermutlich auf folgende Gründe zurückzuführen:

1. Der untersuchte Kathodenbereich hat einen so geringen Durchmesser ($< 10^{-3}$ cm), daß in diesem Bereich die Austrittsarbeit annähernd konstant ist.

2. Es wird nur ein relativ begrenzter Strombereich untersucht ($i_s/i = 15:1$ bis $30:1$).

3. Die vom Mittelwert abweichenden Austrittsarbeiten haben infolge der Flächenauswahl und der zugehörigen Mengenkonstanten A nur geringen Einfluß auf die Energieverteilung.

4. Die Kathodentemperaturen liegen höher als in den Messungen von NOTTINGHAM (813, 1160, 1852° K). Nach dem gleichen Autor nehmen aber die Abweichungen von der MAXWELL-Verteilung mit steigender Temperatur ab.

Bemerkenswert ist in Zusammenhang mit Punkt 1, daß auch bei dem Strahler II MAXWELL-Verteilungen beobachtet wurden in einem Bereich, in dem von einer Abbildung der Kathode keine Rede sein kann. In diesem Fall handelt es sich um eine raumladungsbegrenzte Entladung mit sehr starker Raumladung in Nähe der Kathode, wodurch vermutlich die MAXWELL-Verteilung als Gleichgewichtszustand wieder hergestellt wird.

12.2.3. Bedeutung für anomale Verbreiterung. Örtliche Unterschiede der Austrittsarbeit sind auf keinen Fall verantwortlich für die durch Fokussierung verursachte anomale Verbreiterung (8.1.), da hier allein die mittlere Stromdichte geändert wurde, und für sehr große Werte der anomalen Verbreiterung (8.5.), weil diese zu groß sind, um auf örtliche Differenzen der Austrittsarbeit zurückgeführt zu werden. Aber auch bei geringen Beträgen der anomalen Verbreiterung ist ein wesentlicher Einfluß örtlicher Austrittsarbeitsdifferenzen *sehr* unwahrscheinlich, da ein kontinuierlicher Übergang von reinen MAXWELL- zu anomal verbreiterten Verteilungen bei Steigerung der Strahlstromstärke und -dichte stattfindet. Hierfür spricht auch, daß eine Änderung der Oberflächenbedeckung durch Änderung des Gasdrucks (12.1.2.) oder durch Änderung der Kathodentemperatur (5.3.) keine unmittelbare Änderung der Breite der Verteilung nach sich zieht.

13. Querwiderstände.

13.1. Energieverluste durch Querwiderstände. Erhebliche diskrete Energieverluste durch Querwiderstände in der Oberfläche der Kathode wurden an stark belasteten Ba—O-Kathoden im Impulsbetrieb beobachtet¹. Gegenspannungscharakteristiken in zylindrischen Dioden ergaben bei niedriger Belastung von Ba—O-Kathoden ebenfalls Verbreiterungen bis um den Faktor 1,5 bis 2,2 gegenüber den theoretischen Erwartungen, wobei der Charakter der MAXWELL-Verteilung erhalten blieb². Die Gründe liegen auch hier vermutlich an dem Querwiderstand und an der Rauigkeit der Oberfläche, die tangentielle Energiekomponenten in radiale umzuwandeln vermag, am Tunneleffekt in der Dipolschicht und an örtlichen Unterschieden der Austrittsarbeit.

Bei den hier untersuchten Wolframkathoden und den Dampfdrucken von weniger als 10^{-4} Torr sind selbst bei relativ tiefen Temperaturen nur Sauerstoffschichten von maximal monoatomarer Dicke zu erwarten; außerdem scheidet die Beobachtung von MAXWELL-Verteilungen (5.1.) gerade bei den niedrigsten Kathodentemperaturen die Wirkung von Querwiderständen für die hier untersuchten Energieverbreiterungen aus.

14. SCHOTTKY-Effekt.

Als SCHOTTKY-Effekt³ wird die Erniedrigung der Austrittsarbeit ΔU_A durch die äußere Feldstärke E der Kathode bezeichnet:

$$\Delta U_A = e \sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon_0}} = e \cdot 3,8 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{E}{\text{V/cm}}} \quad (4)$$

Die maximal auftretenden Feldstärken lassen sich am einfachsten bei dem Strahler II unter der Annahme, daß Kathode und Steuerelektrode einen Platten- oder Kugelkondensator bilden, zu kleiner als 10^4 V/cm abschätzen, so daß der SCHOTTKY-Effekt nur eine Erniedrigung der Austrittsarbeit um max. $3,8 \cdot 10^{-2}$ eV bedingt.

Die Feldstärke an der Kathode des Strahlers I kann auf Grund der Untersuchungen von PLOKE⁴ abgeschätzt werden. Auch hier ergibt sich, daß der SCHOTTKY-Effekt zur Erklärung der beobachteten Anomalien nicht ausreicht.

15. Raumladungsschwingungen.

Auf die anomale Verbreiterung haben nach dieser Untersuchung Kathodentemperatur, Raumladungsbegrenzung und Steuerpotential

¹ LOOSJES, R., H. J. VINK u. C. G. J. JANSEN: Philips techn. Rdsch. **13**, 267 (1952).

² NOTTINGHAM, W. B.: Phys. Rev. **41**, 793 (1932). — KOLLER, L. R.: Phys. Rev. **25**, 671 (1925). — ROTHE, H.: Z. Physik **37**, 444 (1926).

³ SCHOTTKY, W.: Phys. Z. **15**, 872 (1914).

⁴ PLOKE, M.: Z. angew. Phys. **3**, 441 (1951).

keinen unmittelbaren Einfluß. Ein Erklärungsversuch der anomalen Verbreiterung muß also als wesentlichen Zug die Unabhängigkeit von diesen Parametern und die unmittelbare Abhängigkeit von Strahlstromdichte und Strahlstromstärke und gegebenenfalls von der Elektronenenergie enthalten.

Diese Bedingungen stehen in Einklang mit der Annahme, daß longitudinale, durch Schwingungsvorgänge (SCHROTT-Effekt) ausgelöste Raumladungsschwingungen im Laufweg des Elektronenstrahls zu Änderungen der kinetischen Energie führen und damit die Ursache der anomalen Verbreiterung sind.

Longitudinale Raumladungsschwingungen werden z.B. in Lauffeldröhren zur Verstärkung und Erzeugung kurzer elektromagnetischer Strahlung ausgenutzt¹. Die Verstärkung ist unter anderem eine Funktion der Strahlstromdichte, -stärke und -energie. Durch statistische Schwingungsvorgänge ausgelöste Raumladungsschwingungen machen sich unter diesen Umständen als Rauschen bemerkbar, das von CUTLER und QUATE² experimentell untersucht worden ist.

Unter den in dieser Untersuchung vorliegenden Verhältnissen wird der direkte Nachweis des Rauschens wegen der geringen Gesamtleistung ($< 10^{-4}$ bis 10^{-6} W) und der Breite des Spektralbereichs an der Grenze der Nachweisbarkeit liegen. Die hier gefundene anomale Verbreiterung der Energieverteilung dürfte als besonders empfindlicher Nachweis für das Rauschen zu werten sein.

Anomale Energieverluste können als Folge der Raumladungsschwingungen durch Ausstrahlung elektromagnetischer Wellen nicht eintreten, da longitudinale Raumladungsschwingungen nicht strahlen und in diesen Versuchen energieentziehende Kreise wie z.B. Hohlraumresonatoren nicht vorhanden sind. In longitudinalen Raumladungsschwingungen tritt nur ein periodischer Austausch zwischen kinetischer und elektrischer Energie ein, so daß der POYNTINGSche Vektor und damit die Ausstrahlung gleich Null wird³.

Eingehendere theoretische Betrachtungen über die Beziehungen zwischen anomaler Verbreiterung und dem Rauschen wurden zusammen mit Herrn Dr. FACK durchgeführt und werden in einer gemeinsamen Arbeit veröffentlicht werden.

15.1. Untersuchungen anderer Autoren. KLEMPERER⁴ findet in Lochkamera-Abbildungen von Oxydkathoden Aufspaltungen, die er als

¹ HAEFF, A. V.: Proc. Inst. Radio Engrs., N.Y. **37**, 4 (1949). — PIERCE, J. R., u. W. B. HEBENSTREIT: Bell Syst. Techn. J. **28**, 33 (1949) und die zusammenfassenden Berichte, PIERCE, J. R.: Travelling Wave Tubes, Van Nostrand, N.Y. 1950, GABOR, D.: Brit. J. Appl. Phys. **2**, 209 (1951), KLEEN, W.: ETZ **73**, 587 (1952).

² CUTLER, C. C., u. F. C. QUATE: Phys. Rev. **80**, 875 (1950).

³ HAEFF, A. V.: Phys. Rev. **75**, 1546 (1949).

⁴ KLEMPERER, O.: Proc. Roy. Soc. A **190**, 376 (1947).

stehende transversale Raumladungsschwingungen längs der Kathodenfläche und senkrecht zum Elektronenstrahl deutet. Diese Aufspaltungen verschwinden mit steigender Strahlstromstärke. Den auf die Kathodenfläche zurückprojizierten Abstand der Aufspaltungen identifiziert er mit den Wellenlängen der Raumladungsschwingungen.

SEEMANN¹ dagegen hatte Aufspaltungen in Lochkamera-Abbildung von Wolframkathoden nicht auf Raumladungsschwingungen, sondern auf „schiefe Initialemission aus kristallinisch rauhen Metalloberflächen“ zurückgeführt.

Derartige Aufspaltungen in Lochkamera-Abbildungen müssen immer auftreten, wenn die Kathode rauh ist oder wenn sie nicht homogen emittiert; wenn also Emissionszentren² ausgebildet sind. Diese Deutungsmöglichkeit seiner Beobachtungen ist von KLEMPERER nicht diskutiert worden.

Nach Erscheinen der Originalmitteilung³ wurde auch von FRIEDMANN⁴ über die Messung der Energieverteilung thermisch emittierter Elektronen berichtet. Er fand MAXWELLSche Energieverteilungen und Abweichungen davon.

16. Praktische Bedeutung der Anomalien.

16.1. Chromatischer Fehler von Elektronenlinsen. Auf die Bedeutung der anomalen Verbreiterung für den chromatischen Fehler bei der elektronenoptischen Abbildung (Elektronenmikroskop, Elektronenstrahl-Oszillographen, Feinfokus-Röntgenröhren) wurde schon vorher (8.4., 8.5.) hingewiesen. Besondere Bedeutung kommt jedoch der anomalen Verbreiterung für das Auflösungsvermögen des Linsenfilters⁵ zu, da hier das Auflösungsvermögen schon bei dem jetzigen Stand der Technik durch den chromatischen Fehler bedingt ist. Die Beobachtung von Anomalien mit dem Elektronenfilter war ja auch der Anlaß für diese Untersuchung. Um das Auflösungsvermögen oder die Bildpunktzahl des Elektronenfilters zu erhöhen, ist es notwendig, die anomale Verbreiterung soweit wie möglich durch Verwendung möglichst schwacher Elektronenströme zu reduzieren und eventuell auch die verbleibende MAXWELL-Verteilung durch Erniedrigung der Kathodentemperatur, z. B. durch Benutzung von BaO-Kathoden oder durch Spektrometeranordnungen im Strahler einzuengen.

¹ SEEMANN, H.: Z. Physik **79**, 742 (1932).

² Vgl. Fig. 9.7. in KLEMPERER, O.: *Electron Optics*, Cambridge 1953 und Fig. 4 dieser Untersuchung.

³ BOERSCH, H.: *Naturwiss.* **40**, 267 (1953).

⁴ FRIEDMANN, H.: *Phys. Verh.* **4**, 47 (1953).

⁵ BOERSCH, H.: Z. Physik **134**, 156 (1953).

16.2. Richtstrahlwert. Der Richtstrahlwert¹ ist definiert durch die Beziehung:

$$R = j/\pi \alpha^2, \quad (5)$$

wobei j die Strahlstromdichte und α den halben Öffnungswinkel des Strahlenbündels im Aufpunkt bedeutet.

Der maximale Richtstrahlwert² ergibt sich aus dem Betriebszustand der Kathode zu:

$$R_{\max} = j_k \cdot U/\pi k T_w. \quad (6)$$

Hierin bedeutet j_k die Stromdichte an der Kathode. Da diese Beziehung die Folge der zur Kathodenfläche tangentialen Komponenten der Energieverteilung ist, während die anomale Rechentemperatur durch longitudinale Raumladungsschwingungen also durch Änderung der Normalkomponenten zustande kommt, ist in Gl. (6) die wahre Kathodentemperatur einzusetzen, auch wenn anomale Rechentemperaturen auftreten.

16.3. h/e - und e/m -Bestimmungen. In die h/e -Bestimmungen aus der kurzwelligen Grenze der Bremsstrahlung und in die e/m -Bestimmungen nach DES COUDRES und BUSCH geht die Elektronenenergie ein. Die in dieser Untersuchung festgestellten Verbreiterungen und Verschiebungen der Energieverteilung bedingen in einigen Präzisionsmessungen dieser wichtigen Konstanten größere Unsicherheiten, als bisher im allgemeinen angenommen wurde, und bestätigen die vorsichtige Beurteilung der erzielten Genauigkeiten in neueren Zusammenstellungen³.

16.4. Energieverteilungen. Die hier auf die Ausbildung von Raumladungsschwingungen zurückgeführte Anomalie gibt vielleicht Anlaß, die Deutung früherer Messungen der Energieverteilung von Glühelektronen kritisch zu überprüfen.

16.5. Laufzeitröhren. Die anomale Verbreiterung der Energieverteilung hat wahrscheinlich eine noch näher zu untersuchende Verringerung des Wirkungsgrades von Laufzeitröhren zur Folge, da dadurch ein Teil der Elektronen mit zu großer Energieabweichung „außer Tritt“ kommt.

17. Zusammenfassung.

Durch Berücksichtigung elektronenoptischer Gesichtspunkte gelang es, die LENARDSche Gegenfeldmethode soweit zu verbessern, daß die

¹ BORRIES, B. v., u. E. RUSKA: Z. techn. Phys. **20**, 225 (1939).

² LANGMUIR, D. B.: Proc. Inst. Radio Engrs., N.Y. **25**, 977 (1937). — DOSSE, J.: Z. Physik **115**, 530 (1940).

³ Vgl. STILLE, U.: Z. Physik **125**, 174 (1948). — Linkes Meteorologisches Taschenbuch, Bd. II, S. 406. 1953.

Vermessung der Energieverteilung thermisch ausgelöster Elektronenstrahlen von 20 bis 60 keV Energie mit einer Genauigkeit bis zu 0,004 eV möglich wurde.

Die erwarteten MAXWELL-Verteilungen entstehen nur bei sehr geringen Strahlstromdichten und -stärken. Mit steigenden Werten, besonders der Strahlstromdichte, treten Abweichungen von der MAXWELL-Verteilung ein, die quantitativ als anomale Verbreiterung oder als anomale Rechentemperatur erfaßt werden. Die Abhängigkeit dieses Effekts von verschiedenen Parametern wird untersucht und keine unmittelbare Abhängigkeit von Kathodentemperatur, Raumladung an der Kathode und Steuerpotential gefunden. Allein von der Strahlstromdichte und in geringerem Maße von der Strahlstromstärke und wahrscheinlich auch von der Elektronenenergie hängt die Anomalie in der Rechentemperatur unmittelbar ab. Diese Abhängigkeit von der Stromdichte spiegelt sich besonders eindrucksvoll in der Abhängigkeit der Energieverteilung vom Abstand von der Achse des Elektronenstrahls und als Folge der Veränderung der mittleren Elektronendichte durch die Fokussierung mit Elektronenlinsen.

Die Deutung der Entstehung der anomalen Rechentemperatur mußte auf dem Wege der Ausschließung folgender Möglichkeiten vorgenommen werden: Meßfehler, Zusammenstöße mit dem Restgas, Spektrometerwirkungen des Strahlers, Querwiderstände der Kathode, örtliche Austrittsarbeitsdifferenzen. Mit den bisherigen Erfahrungen in Einklang ist dagegen die Annahme, daß die anomale Rechentemperatur bzw. die anomale Verbreiterung der Energieverteilung durch longitudinale, durch den SCHROTT-Effekt ausgelöste, Raumladungsschwingungen zustande kommt. Auf die Beziehungen zwischen dem Rauschen und der anomalen Rechentemperatur wird in einer weiteren Untersuchung eingegangen werden.

Außer der anomalen Verbreiterung treten auch Verschiebungen der Energieverteilung ein. Sie konnten auf Änderungen der Austrittsarbeit und auf die Ausbildung eines Potentialberges vor der Kathode als Folge der Raumladung und des Steuerpotentials zurückgeführt werden.

Zum Schluß möchte ich dem Mechaniker Herrn BOCKELMANN für seine langjährige treue Mitarbeit meinen herzlichen Dank ausdrücken.

Räumliche und zeitliche Asymmetriebetrachtungen in der Physik, insbesondere der Kristallphysik.

Von

H. ZOCHER

unter Mitwirkung von C. TÖRÖK.

(Eingegangen am 26. März 1954.)

Die Kennzeichnung physikalischer Größen erfolgt zweckmäßigerweise durch ihre Asymmetrie. An räumlichen Richtungsasymmetrien sind fünf Arten zu unterscheiden, mit Hilfe deren sich auch die 32 Symmetrieklassen der Kristalle ableiten lassen. Die vollständige Kennzeichnung eines physikalischen Objektes ist nur durch die Angabe seiner räumlichen und zeitlichen Asymmetrie möglich. Hierdurch wird ein Fragenkomplex geklärt, der seit den Arbeiten von P. CURIE und W. VOIGT offen war, und der Weg zu einer einwandfreien Problemstellung betreffs neuer physikalischer Wirkungen vorgezeichnet.

In vorangehenden Arbeiten¹ haben wir versucht, die Nützlichkeit von Asymmetriebetrachtungen in der Physik, insbesondere der Kristallphysik, zu zeigen. Im folgenden soll eine etwas verallgemeinerte zusammenfassende Darstellung gegeben werden, welche die Grundzüge des Asymmetrieprinzips, eine kurze Darstellung der räumlichen Richtungsasymmetrien und einige Anwendungen dieser Grundlagen umfaßt. Dabei wollen wir im Gebiete der klassischen Physik bleiben und relativistische und quantenmechanische Probleme zurückstellen.

1. Die Grundzüge des Asymmetrieprinzips.

Entgegen dem üblichen Gebrauch sind wir an Stelle von der Symmetrie von der Asymmetrie ausgegangen, weil letztere die eigentlichen physikalischen Aussagen unmittelbar betrifft. Der Nachweis einer Asymmetrie ist eine positive, sichere Feststellung, welche die Kenntnis des Objektes bereichert, während Symmetrie eine Gleichheit, das Fehlen von — aus Unterschieden resultierenden — Wirkungen bedeutet, also eine negative Aussage, die durch den Mangel an Nachweismethoden bedingt sein kann. Bei einer Kombination symmetrischer und asymmetrischer Elemente wird die Gesamtheit asymmetrisch, die Symmetrie wird durch die entsprechende Asymmetrie vernichtet. Eine Asymmetrie kann nur durch eine ihr entgegengesetzt gleiche zum Verschwinden gebracht werden. Eine bestimmte Asymmetrie kann ein Objekt nur

¹ ZOCHER, H. W. E., u. C. TÖRÖK: Anais Acad. brasil. Ci. **20**, 143 (1948). — ZOCHER, H., u. C. TÖRÖK: Proc. Nat. Acad. Sci. Wash. **39**, 681—686 (1953).

aufweisen, wenn sie in einer der elementaren Gegebenheiten bereits vorhanden ist oder aus der Kombination der Elemente resultiert. In der Literatur liegen bereits verschiedene Ansätze zur Entwicklung dieser Erkenntnis vor¹.

Wir gehen aus von einer verallgemeinerten Umkehrung der von K. WEISSENBERG² gegebenen Definition der Symmetrie: *Asymmetrie ist die Verschiedenheit der Beschreibung eines Objektes von verschiedenen Bezugssystemen aus*. Dabei sollen Objekte nicht nur räumliche Anordnungen, sondern auch zeitliche Vorgänge bzw. Größen sein, welche sich auf diese beziehen. Als Bezugssystem genügt also nicht ein dreidimensionales Raumkoordinatensystem, sondern nur ein vierdimensionales Raum-Zeit-Bezugssystem. Dieser Erweiterung entspricht, daß neben einer räumlichen auch eine zeitliche Asymmetrie zu definieren ist. Zeitasymmetrie bzw. -symmetrie, ist die Verschiedenheit bzw. Identität der Beschreibung von verschiedenen Zeitkoordinaten aus³. Viele Größen besitzen gleichzeitig räumliche und zeitliche Asymmetrie.

Die Unterschiede der Beschreibung können verschiedenen Ausdruck finden je nach der Art der Beschreibung. Bei entsprechender mathematischer Formulierung kann der Unterschied in einem Vorzeichenwechsel der betrachteten Größe bei der Transformation bestehen, doch ist auch jeder andere notwendige Unterschied als Merkmal einer Asymmetrie zu werten.

Es mag noch betont werden, daß die Zeitasymmetrie nicht allgemein aus der Dimension im CGS-System an einer ungeraden Zeit-Potenz zu erkennen ist. Zum Teil liegt dies an einer gewissen Willkür mancher Definitionen (z. B. dimensionsbegabte Konstante der Massenanziehung, dimensionslose Konstante für elektrische und magnetische Pole), zum Teil an später zu besprechenden Gründen.

Im folgenden sollen alle Asymmetrien von der Betrachtung ausgeschlossen werden, welche Verschiebungen des räumlichen oder zeitlichen Nullpunktes entsprechen, welche also eine räumliche oder zeitliche Inhomogenität (Inkonstanz) betreffen. Nur solche Asymmetrien sollen uns beschäftigen, welche sich bei Drehungen oder Vorzeichenwechsel der Raumkoordinaten bzw. dem Vorzeichenwechsel der Zeitkoordinate offenbaren.

Den Vorzeichenwechsel der Raumkoordinaten bzw. der Zeit bezeichnen wir üblicherweise als Raum- (Koordinaten) Umkehr bzw. als

¹ CURIE, P.: Oeuvres, S. 127. Paris 1908. — SELLERIO, A.: Scientia, Paris **58**, 69 (1935). — WHITE, L. L.: Unitary Principle in Physics and Biology, London: Cresset Press 1949. — RENAUD, P.: C. R. Acad. Sci. Paris **236**, 668 (1953).

² WEISSENBERG, K.: Z. Physik **34**, 406 (1925).

³ Vgl. WIGNER, E. P.: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **31**, 546 (1932). — LUEDERS, G.: Z. Physik **133**, 325 (1952).

Zeitumkehr¹. Es ist dabei natürlich nicht zu vergessen, daß damit keine physikalischen „Deckbewegungen“ gemeint sind. Physikalisch ist weder eine Raum- noch eine Zeitumkehr durchzuführen, und Betrachtungen über die Auswirkungen solcher Operationen gehören nicht in das Gebiet der Physik. Das Vorgehen gemäß der WEISSENBERG'schen Definition, die alle physikalischen „Deckbewegungen“ des Objektes ausschließt, und das Problem auf die rein mathematischen Koordinatentransformationen zurückführt, ist wohl unmißverständlicher. Raum- oder Zeitumkehr kann nichts anderes bedeuten, als die Änderung des Standpunktes der Betrachtung desselben Objektes, räumlich „wie im Spiegel“, zeitlich „wie im rückwärts ablaufenden Film“.

Als physikalische Realisierung der räumlichen bzw. zeitlichen Inversion kann bis zu einem gewissen Grade der Aufbau einer Anordnung, die Ausführung eines Experimentes oder einer Beobachtung angesehen werden, wobei nur die Reihenfolge der Elemente räumlich oder zeitlich umgekehrt ist. Derartige „inverse“ Konstruktionen, Experimente oder Beobachtungen mögen sich in Wirklichkeit oder in Gedanken ausführen lassen. Sie können natürlich einer wahren Inversion nicht entsprechen in bezug auf Asymmetrien, die sich der Beobachtung entziehen und in der entsprechenden Beschreibung nicht enthalten sind.

2. Die räumlichen Richtungsasymmetrien.

Ein räumliches Objekt kann eine bestimmte Asymmetrie in mehreren Richtungen (Achsen) derart aufweisen, daß die Gesamtheit diese infolge gegenseitiger Kompensation nicht besitzt. Fünf Asymmetriarten einer Richtung A lassen sich unterscheiden:

1. *Anisotropie*, die Verschiedenheit zu A senkrechter Richtungen (Querachsen), d.h. Beschreibungsänderung bei Drehung um A ,
2. *Polarität*, die Verschiedenheit des einen Sinnes von A und des entgegengesetzten, d.h. Beschreibungsänderung bei Vorzeichenwechsel der zu A parallelen Achse (bzw. bei totaler Inversion) sowie bei Drehung um π um eine Querachse,
3. *Zirkularität*, die Verschiedenheit von Uhrzeigersinn und entgegengesetztem um A , d.h. Beschreibungsänderung bei Vorzeichenwechsel einer Querachse sowie bei Drehung um π um eine solche,

¹ Der Ausdruck „Bewegungsumkehr“ (LUEDELS I. c.) ist nicht eindeutig. Er soll offensichtlich eine Umkehr der Beziehung zwischen Zeit- und Raumkoordinate bedeuten, wobei offen gelassen ist, welche der beiden Koordinaten umgekehrtes Vorzeichen erhalten soll. Unter Bewegungsumkehr kann also sowohl Spiegelung als auch zeitlich rückwärtiger Ablauf verstanden werden. Bei gleichförmigen Bewegungen führen beide Umkehrungen zum gleichen Resultat, nicht aber bei beschleunigten Bewegungen.

4. *Enantiomorphie*, die Verschiedenheit von A im Objekt und seinem Spiegelbild, d.h. Beschreibungsänderung bei Vorzeichenwechsel der A -Achse (bzw. bei Inversion) und bei Vorzeichenwechsel einer Querachse,

5. *Triasymmetrie*, die gleichzeitige Verschiedenheit nach 2, 3 und 4, d.h. Beschreibungsänderung bei Vorzeichenwechsel der zu A parallelen Achse (bzw. Inversion) oder einer dazu senkrechten und bei Drehung um π um eine Querachse.

Polarität, Zirkularität und Triasymmetrie bedingen eine Anisotropie, nur die Enantiomorphie ist mit Isotropie verträglich. Wie schon P. CURIE¹ betonte, wird durch die Anwesenheit von zwei der unter 2., 3. und 4.

genannten Asymmetrien an der gleichen Richtung die dritte erzeugt.

Für die Charakterisierung der Richtungsasymmetrien mit Hilfe von Transformationen sind die folgenden zu betrachten: Spiegelung an Längsebene

Tabelle 1.

	m_1	n', \bar{n}	2_t
Anisotropie a	(sy)	(sy)	(sy)
Enantiomorphie e	as	as	(sy)
Zirkularität c	as	(sy)	as
Polarität p	(sy)	as	as
Triasymmetrie t	as	as	as

(m_1), an Querebene bzw. Inversion oder auch Drehspiegelung (n'), bzw. Drehinversion (\bar{n})² und zweizählige Querachsen (2_t). In obestehender Tabelle 1 sind die obigen Asymmetrien mit diesen Transformationen zusammengestellt, wobei Beschreibungsänderung durch *as*, mögliche Identität durch (*sy*) angegeben ist.

Durch das gleichzeitige Verbot zweier Symmetrieelemente durch eine der drei mittleren Asymmetrien wird die Erzeugung der dritten durch zwei von ihnen evident.

Diese Asymmetrien besitzen rein räumliche Bedeutung, wenn sie sich auf räumliche Anordnungsweisen wie Versuchsanordnungen und Kristallgitter oder auf die Geometrie von Kristallformen beziehen. Bei zeitasymmetrischen Größen sind sie nur durch die Verknüpfung von räumlicher Anordnung und Zeit definiert.

3. Die Asymmetrie der 32 Kristallklassen.

In welcher Weise das Asymmetrieprinzip sich als Leitfaden zur Beherrschung räumlicher Strukturen und deren Zusammenhänge mit physikalischen Eigenschaften bewährt, werde an dem Beispiel der

¹ CURIE, P.: l. c.

² Spiegel- und Inversionsdrehachsen sind bekanntlich einander äquivalent, doch ist ihre Zähligkeit nur bei gradzahligen Vielfachen von zwei gleich. Ungerade Zähligkeiten sind beim Übergang von der einen zur anderen Art zu verdoppeln, ungerade Vielfache von zwei zu halbieren.

32 Symmetrieklassen der Kristalle gezeigt. Diese lassen sich mit Hilfe des Asymmetrieprinzips ableiten, wenn man davon ausgeht, daß entsprechend dem Gesetz der rationalen Achsenabschnitte nur 6-, 4-, 3- und 2zählige Symmetrieachsen möglich sind, und daß die einzige Möglichkeit mehrerer Achsen von höherer Zähligkeit als zwei durch vier 3zählige Achsen gegeben ist¹. Dieses außerordentlich durchsichtige Schema verbindet in einfacher Weise die kristallphysikalischen Eigenschaften mit der Symmetrieklasse. In jedem Kristallsystem tritt nur eine rein anisotrope, eine polare, eine zirkulare, eine enantiomorphe und eine triasymmetrische Klasse auf. Die Asymmetrie bezieht sich im

Tabelle 2.

System	Hauptgruppe					Nebengruppe	
	Asymmetrie						
	nur anisotrop	enantio- morph	zirkular	polar	triasym- metrisch	nur anisotrop	zirkular
Regulär	$O_h; 4.3a$	$O; 4.3e$	$T_h; 4.3c$	$T_d; 4.3p$	$T; 4.3t$		
Hexagonal	$D_{6h}; 6a$	$D_6; 6e$	$C_{6h}; 6c$	$C_{6v}; 6p$	$C_6; 6t$	$D_{3h}; \overline{6}a$	$C_{3h}; \overline{6}c$
Tetragonal	$D_{4h}; 4a$	$D_4; 4e$	$C_{4h}; 4c$	$C_{4v}; 4p$	$C_4; 4t$	$D_{2d}; \overline{4}a$	$S_4; \overline{4}c$
Trigonal	$D_{3d}; \overline{3}a$	$D_3; 3e$	$C_{3i}; \overline{3}c$	$C_{3v}; 3p$	$C_3; 3t$		
Digonal	$D_{2h}; 2a$	$D_2; 2e$	$C_{2h}; 2c$	$C_{2v}; 2p$	$C_2; 2t$		$C_s; \overline{2}c = 1p$
Monogonal			$C_i; \overline{1}c$		$C_1; 1t$		

regulären System auf die vier 3zähligen Achsen, im hexagonalen, tetragonalen und trigonalen System auf die 6-, 4- oder 3zählige Hauptachse. Das rhombische und monokline System werden zu einem „digonalen“ System zusammengefaßt, das den anderen völlig analog ist. Seine zirkularen Klassen sind monoklin. Infolge der Möglichkeit, daß an die Stelle gradzähliger Drehachsen auch gradzählige Inversionsachsen² treten können, mit denen weder Polarität noch Enantiomorphie verträglich ist, muß das hexagonale ebenso wie das tetragonale System durch eine Nebengruppe mit je einer nur anisotropen und einer zirkularen Klasse ergänzt werden. Im „digonalen“ System tritt nur eine zirkulare Klasse hinzu. Die beiden noch übrig bleibenden triklinen Klassen können in formaler Konsequenz als die zirkularen Repräsentanten eines unvollständigen „monogonalen“ Systems aufgefaßt werden. In der obenstehenden Tabelle 2 sind die SCHOENFLIESSchen mit den

¹ Vgl. VOIGT, W.: Lehrbuch der Kristallphysik, S. 84 u. 55. Berlin 1928.
² Im Gegensatz zu unserer früheren Darstellung (1a) verwenden wir im folgenden ausschließlich Inversionsachsen (\overline{n}), was im Hinblick auf die Bedeutung der Inversion in der Kristallphysik üblicher ist. Damit ändert sich die Eingliederung der nur anisotropen und der zirkularen Klassen mit 3zähliger Hauptachse in das hexagonale und trigonale System.

Asymmetriesymbolen zusammengestellt. In letzteren geben die Zahlen die Zähligkeit der Hauptachse, die Buchstaben die Asymmetrie an.

Das Asymmetriesymbol stellt eine vollständige Kennzeichnung der Symmetrieklasse dar, die sich auch mittels der nach Tabelle 1 erlaubten Symmetrieelemente und der Zähligkeit der Hauptachse charakterisieren läßt. Die Anzahl identischer Richtungen von allgemeiner Lage ist bei den **a**-Klassen der Hauptgruppen (Holoedrien) viermal so groß als die Zähligkeit der Achsen, bei den **p**-, **c** und **e**-Klassen (Hemiedrien) doppelt so groß und bei den **t**-Klassen (Tetartoedrien) gleich der Zähligkeit. In den Nebengruppen besitzen die **a**-Klassen (Hemiedrien) doppelt so viel, die **c**-Klassen (Tetartoedrien) gleichviel identische Richtungen allgemeiner Lage, wie die Zähligkeit der Inversionsachse angibt.

Außer beim regulären System besitzen die **p**- und **t**-Klassen integrale Pyro- und Piezoelektrizität, ebenso die Klasse **2c**, die auch als **1p** bezeichnet werden kann. Rein tensorielle Pyro- und Piezoelektrizität besitzen alle nicht integral polaren Klassen ohne Symmetriezentrum, d.h. alle mit **e** bezeichneten, sowie die reguläre **p**- und **t**-Klasse und die hexagonale und die tetragonale Nebengruppe.

Die **e**- und **t**-Klassen besitzen alle integrale optische Aktivität.

Alle **c**- und **t**-Klassen besitzen Zirkularität, welche in den LAUE-Diagrammen sichtbar wird. Die „LAUE-Symmetrie“, die durch Hinzufügung eines Symmetriezentrums entsteht, ist für alle **a**-, **p**- und **e**-Klassen gleicher Ziffer identisch (nicht zirkular), ebenso für alle **c**- und **t**-Klassen gleicher Ziffer (zirkular).

In sehr einfacher und übersichtlicher Weise kann man die Symmetrieklassen auch durch die gemäß Tabelle 1 mit der Asymmetrie noch verträglichen Symmetrieelemente kennzeichnen. Diese Charakterisierung entspricht im wesentlichen den „Symmetrieeformeln“ von W. VOIGT¹, der als unabhängige Symmetrieelemente fast dieselben wie in Tabelle 1 verwendet hat. Tabelle 3 enthält die so gebildeten Symbole in der gleichen Anordnung wie Tabelle 2 (m =Längsspiegelebene, 2 =zweizählige Querachse, i =Inversion).

Tabelle 3.

	Hauptgruppe					Nebengruppe	
	nur anisotrop	enantio- morph	zirkular	polar	triasym- metrisch	nur anisotrop	zirkular
Regulär . . .	$4 \cdot 3 m i (2)$	$4 \cdot 3 2$	$4 \cdot 3 i$	$4 \cdot 3 m$	$4 \cdot 3$		
Hexagonal . .	$6 m i (2)$	$6 2$	$6 i$	$6 m$	6	$\bar{6} m (2)$	$\bar{6}$
Tetragonal . .	$4 m i (2)$	$4 2$	$4 i$	$4 m$	4	$\bar{4} m (2)$	$\bar{4}$
Trigonal . . .	$3 m i (2)$	$3 2$	$3 i$	$3 m$	3		
Digonal . . .	$2 m i (2)$	$2 2$	$2 i$	$2 m$	2		
Monogonal . .			$1 i$		1		$\bar{2} = 1 m$

¹ l. c. 97.

Da aus zwei der drei Symmetrieelemente das dritte erzeugt wird, kann bei den nur anisotropen Klassen eines fortgelassen werden, z. B. die 2zählige Querachse, wie in Tabelle 3 durch Klammern angedeutet wird. Bei Vorhandensein von i stehen m und 2 zueinander senkrecht.

4. Räumliche und zeitliche Asymmetrie physikalischer Größen.

Nach dem Vorausgehenden hat man unter den richtungsunabhängigen physikalischen Größen, den Skalaren, allgemein vier Arten zu unterscheiden: raum- und zeitsymmetrische, nur raumasymmetrische, nur zeitasymmetrische und gleichzeitig raum- und zeitasymmetrische. Unter Raumasymmetrie ist in diesem Falle nur die beim Übergang von einem Rechts- zu einem Linkskoordinatensystem auftretende Beschreibungsänderung zu verstehen, der durch Umkehr von einer Koordinate allein oder aller drei Koordinaten gleichzeitig erfolgen kann, d. h. die Enantiomorphie. Enantiomorphe Skalare werden — weniger zweckmäßig — auch als Pseudoskalare bezeichnet. Über ihre Zeitasymmetrie ist damit nichts ausgesagt. Während die raum- und zeitsymmetrischen Skalare möglicherweise nur *ein* Vorzeichen besitzen, ist es von vornherein klar, daß bei nur raum- oder nur zeitasymmetrischen Skalaren notwendigerweise jeweils *zwei* Reihen von Zahlenwerten existieren, die sich ausschließlich durch das Vorzeichen unterscheiden.

Auch von raum- und zeitasymmetrischen Skalaren existieren nur zwei Formen, wenn aus derselben Form durch Rauminversion die gleiche Form entsteht wie durch Zeitinversion. Dies ist z. B. der Fall bei einem räumlich polar gebauten Objekt, das um die polare Achse rotiert. Andernfalls existieren vier Formen (z. B. Rechts- und Linksquellen und -senken).

Die primären fundamentalen Skalare, Ladung und Masse, werden gewöhnlich — in der klassischen Physik ausschließlich — als völlig symmetrische Skalare angesehen. Als Beispiel eines zeitsymmetrischen enantiomorphen Skalars, der also sein Vorzeichen bei Rauminversion umkehrt, bei Zeitinversion aber beibehält, kann die optische Aktivität (besser die optische Enantiomorphie) genannt werden, die auf räumlich enantiomorphe Strukturen zurückgeht.

Als nur zeitasymmetrische Skalare präsentieren sich die Quellen und Senken eines Strömungsfeldes, bei denen irgend ein physikalisches Agens austritt bzw. darin verschwindet. Bloße Rauminversion kann ihre Natur als Quellen oder als Senken nicht beeinflussen, Zeitinversion dagegen verwandelt die Quellen in Senken und umgekehrt.

P. CURIE und W. VOIGT haben bereits festgestellt, daß die magnetischen Massen, die Polstärken, ebenfalls „Pseudoskalare“ sind, d. h. ihr Vorzeichen bei Rauminversion umkehren. Wie im folgenden gezeigt

wird, sind jedoch in diesem Bilde die Magnetpole gleichzeitig zeitasymmetrisch.

Die bisher betrachteten Skalare können als primäre von ihren Ableitungen nach Raum (Volumen) oder Zeit unterschieden werden. Die ersteren, die Dichten, besitzen die gleichen Symmetrieeigenschaften wie die Skalare selbst, die letzteren sind bei zeitsymmetrischen Skalaren zeitasymmetrisch, bei zeitasymmetrischen Skalaren zeitsymmetrisch. Mit ihrer Beziehung zur Zeitkoordinate stellen sie eine Art „Zeitvektoren“ dar.

Von den richtungsabhängigen Größen besitzen die niedrigste Asymmetrie die Anisotropien, bei denen die verschiedenen Richtungen sich durch verschiedene Werte eines räumlich symmetrischen Skalars unterscheiden. VOIGT¹ hat diese als „polare Tensoren“ bezeichnet, weil ihre Apolarität als gegenseitige Kompensation entgegengesetzter Polaritäten beschrieben werden kann. Da sie tatsächlich nicht polar sind, dürften sie besser als „anisotrope Tensoren“ zu bezeichnen sein. Die drei zu einem orthogonalen Koordinatensystem zugeordneten Skalare bilden ein Tensortripel.

Bei den „axialen Tensoren“ nach VOIGT¹ bezieht sich die Anisotropie auf einem raumasymmetrischen, d. h. enantiomorphen Skalar. Da diese Tensoren axiale = zirkulare Asymmetrie tatsächlich nicht besitzen, wären sie besser als „enantiomorphe Tensoren“ zu benennen. Um zum Ausdruck zu bringen, daß diese Größen nicht Zug-Druck-Spannungen, sondern Verdrillungen entsprechen, wäre „Torsor“ eine treffende Bezeichnung.

Als zeitasymmetrische Tensoren dürften wohl nur die zeitlichen Änderungen eines Tensors anzusehen sein, da die Enantiomorphie von Schraubenbewegungen zeitsymmetrisch ist.

Mit den enantiomorphen Tensoren auf gleicher Höhe der Asymmetrie stehen die polaren bzw. axialen Vektoren, bei denen das Vorzeichen des Skalars nicht an ein Rechts- bzw. Linkskoordinatensystem, sondern an das Vorzeichen der zugeordneten Raumkoordinate selbst bzw. an die Vorzeichenkombination der beiden dazu senkrechten Koordinaten, d. h. an den Umlaufssinn um die zugeordnete Richtung, gebunden ist. In beiden Fällen ist zwischen zeitsymmetrischen und zeitasymmetrischen Größen streng zu unterscheiden. Die letzteren entsprechen Verschiebungsbewegungen bzw. Rotationen oder Umlaufsbewegungen, welche mit den zeitsymmetrischen Größen, die eine polare bzw. zirkulare Kristallstruktur charakterisieren, nur eine formale mathematische Behandlung gemeinsam haben können. Die Kennzeichnung einer Größe als polarer oder zirkularer Vektor ist physikalisch unvollständig, sofern die Zeitsymmetrie oder -asymmetrie nicht angegeben ist.

¹ VOIGT, W.: l. c. 133.

Die höchst asymmetrische gerichtete Größe ist der triasymmetrische Vektor, der durch Kombination eines polaren Vektors mit einem zirkularen Vektor oder mit einem „Torsor“ oder eines zirkularen Vektors mit einem „Torsor“ entsteht. Ist einer der beiden Vektoren zeit-asymmetrisch, so wird der triasymmetrische Vektor ebenfalls zeit-asymmetrisch. Eine einfache polare bzw. zirkulare Bewegung kann rein polar bzw. zirkular sein, eine einfache (nicht periodische) enantiomorphe Bewegung ist stets triasymmetrisch. Die Enantiomorphie selbst ist dabei stets zeitsymmetrisch.

5. Zur Asymmetrie der elektrischen und magnetischen Felder und Ladungen.

Wie bereits erwähnt, werden die elektrischen Ladungen für gewöhnlich als „echte“, d. h. räumlich symmetrische Skalare, die magnetischen Massen demgemäß als Pseudoskalare (enantiomorph) angesehen. VOIGT¹ hat darauf hingewiesen, daß nach den MAXWELLSchen Gleichungen für die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Vakuum entweder der elektrische Vektor polar und der magnetische zirkular ist oder umgekehrt. Ganz analog folgt aus diesen Gleichungen, daß einer dieser beiden Vektoren zeitsymmetrisch, der andere zeit-asymmetrisch sein muß. Aus dem Auftreten von Pyro- und Piezoelektrizität an polaren Kristallen einerseits und der wahrhaft zirkularen Doppelbrechung der Dielektrika im Magnetfeld, dem FARADAY-Effekt, andererseits kann man schließen², daß das elektrische Feld polar, das Magnetfeld zirkular sei. Diesem Schluß liegt die stillschweigende Voraussetzung zugrunde, daß die Bauelemente des geometrisch polar gebauten Kristalls und des vom Magnetfeld beeinflussten Dielektrikums keine räumliche Asymmetrie besitzen, d. h. daß die Ladungen, die beide Male für den Effekt bestimmend sind, nicht enantiomorph sind. Wäre dies jedoch der Fall, so wäre der polar gebaute Kristall ebenso wie das magnetisierte Dielektrikum insgesamt triasymmetrisch. Die polare Anordnung der enantiomorphen Elemente würde in dem einen Falle ein zirkulares elektrisches Feld ergeben, die zirkulare Doppelbrechung im anderen Falle an dem enantiomorphen Dielektrikum durch ein polares Magnetfeld erzeugt werden.

In analoger Weise läßt sich aus der zeitsymmetrischen Struktur der polaren Kristalle und der zeit-asymmetrischen zirkularen Doppelbrechung der Schluß ziehen, daß das elektrische Feld zeitsymmetrisch, das Magnetfeld aber zeit-asymmetrisch ist. Diesem Schluß liegt die Voraussetzung zugrunde, daß die aufbauenden Elemente von Kristall und Dielektrikum selbst keine Zeitasymmetrie besitzen, d. h. daß die Ladungen keine physikalischen Quellen bzw. Senken eines zwischen ihnen

¹ VOIGT, W.: I. c. 210.

² Vgl. VOIGT, W.: I. c. 211, 252.

strömenden unbekannten Agens sind. Wäre dies der Fall, so würde das elektrische Feld zeitasymmetrisch polar, eine translatorische Strömung sein, und das Magnetfeld würde zeitsymmetrisch zirkular sein.

Es dürfte zweckmäßig sein, die zeitliche Asymmetrie des FARADAY-Effektes hier etwas näher zu betrachten, weil in den bisherigen Darstellungen zwar der räumlichen Asymmetrie viel Aufmerksamkeit gewidmet wurde, die zeitliche aber übersehen wurde.

Als zirkulare Doppelbrechung wird häufig auch die Drehung der Lichtschwingungsrichtung in enantiomorphen Körpern bezeichnet. Tatsächlich ist bei der sog. „optischen Aktivität“ die Zirkularität des Lichtes nicht maßgebend, sondern nur die Kombination von Umlauf und Fortpflanzungsrichtung, d. h. die Enantiomorphie des Lichtes. Die richtige Bezeichnung dieses Phänomens ist daher „enantiomorphe Doppelbrechung“ (eine Art optischer Enantiomorphie).

Daß die wahrhaft zirkulare Doppelbrechung zeitasymmetrisch ist, erkennt man auf folgende Weise: Läßt man Licht einmal von der einen, das andere Mal von der entgegengesetzten Seite her durch das im Magnetfeld befindliche Dielektrikum hindurchgehen, so ist die Schwingungsrichtung des im ersten Versuch eintretenden Lichtes eine andere als die des im zweiten Versuch austretenden Lichtes, wenn auch die Schwingungsrichtung des im ersten Versuch austretenden und des im zweiten eintretenden die gleiche ist. Die beiden Versuche sind also *nicht zeit-invers* zueinander. Um einen zu dem ersten Versuch zeitinversen zu erhalten, muß man nicht nur die Fortpflanzungsrichtung des Lichtes, sondern auch das magnetisierte Dielektrikum umkehren. Unter der Voraussetzung, daß die Ladungen zeitsymmetrische Skalare sind, würde das bedeuten, daß das Magnetfeld umzukehren ist, daß dieses also zeit-asymmetrisch ist. Im anderen Falle würde bei dem zeitinversen Versuch das Dielektrikum zu ersetzen sein durch eines mit umgekehrten Ladungen, in dem also die Atomkerne aus Antiprotonen und die für das optische Verhalten bestimmende Hülle statt aus Elektronen aus Positronen aufgebaut wäre.

War bisher die Möglichkeit betrachtet worden, daß die Ladungen raum- und zeitsymmetrisch, nur raumasymmetrisch oder nur zeit-asymmetrisch wären, so ist es naheliegend auch die vierte Möglichkeit, ihre gleichzeitige räumliche und zeitliche Asymmetrie in Betracht zu ziehen.

Aus dem Gesagten folgt die *Relativität* der Asymmetrien. Die absoluten Asymmetrien, die den elektrischen und den magnetischen Feldern „in Wirklichkeit“ zuzuschreiben wären, besitzen keine physikalische Bedeutung, nur ihre gegenseitigen Beziehungen.

Man könnte geneigt sein, die vier Möglichkeiten für die Symmetrie der Ladungen als gleichberechtigt zu bezeichnen, weil mit jeder von ihnen eine widerspruchsfreie Darstellung aller Phänomene gegeben werden kann. Indessen ist zu bedenken, daß die Annahme einer räumlichen

oder zeitlichen Asymmetrie eine *zusätzliche Annahme*, eine positive Aussage beinhaltet, deren Berechtigung nur durch einen experimentellen Nachweis zu geben wäre. Ein solcher Nachweis ist aber unmöglich, da eine physikalische Inversion des Raumes ebensowenig durchführbar ist wie eine physikalische Zeitumkehr. Weil sie grundsätzlich nicht nachweisbar sind, sind diese zusätzlichen Asymmetrien als *nicht existent* anzusehen. Ihrem Wesen nach bedeuten sie nur Nomenklaturänderungen, die zu keiner neuen Erkenntnis, sondern nur zu einer anderen, meist komplizierteren Darstellung führen können. Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß die Betrachtung der Massen als raum- oder zeitasymmetrische Skalare (obgleich negative Massen nicht bekannt sind) ebenfalls vier Möglichkeiten widerspruchsfreier Darstellungen erlauben würde, die mit denen der Ladungen kombiniert werden könnten.

Dem Grundsatz von E. MACH folgend, daß das Ziel der Wissenschaft eine Darstellung ohne „spekulatives Element“, „ohne das Fremde, Überflüssige, Irreführende, das jede Spekulation einführt . . .“ werden wir in folgendem keine Annahme über zusätzliche Asymmetrien in Betracht ziehen und nur noch die Darstellung mittels räumlich und zeitlich symmetrischer Ladungen benutzen. Die zu machenden Aussagen erfahren dadurch ihrem Wesen nach keine Einschränkung, und die Umformung der Ausdrucksweise für zusätzlich angenommene Asymmetrien ist jederzeit unschwer durchzuführen.

In dieser Darstellung ist das elektrische Feld zeitsymmetrisch polar, das Magnetfeld zeitasymmetrisch zirkular. Hieraus folgt, daß eine polare Kristallstruktur (zeitsymmetrisch) ein inneres elektrisches Feld, eine zirkulare Kristallstruktur aber kein inneres Magnetfeld bedingen kann. *Im Gegensatz zu Pyro- und Piezoelektrizität sind Pyro- und Piezomagnetismus*, wie W. VOIGT¹ sie glaubte nachgewiesen zu haben, *nicht möglich*. Auch in Richtung einer zirkularen Achse ist der Energiegehalt der einen Magnetisierung gleich dem der entgegengesetzten. Derartige „zeitliche Spiegelbilder“ sind gleich wahrscheinlich.

Auch die Vermutung von P. CURIE², daß unter dem gleichzeitigen Einfluß eines elektrischen und eines dazu parallelen Magnetfeldes ein Dielektrikum optische Aktivität zeigen könnte, kann nicht zutreffen, da die so entstandene Enantiomorphie zeitasymmetrisch ist, optische Aktivität aber eine zeitsymmetrische, rein räumlich bedingte Enantiomorphie bedeutet. Zeitsymmetrische Enantiomorphie kann nur aus zeitasymmetrischer Zirkularität und zeitasymmetrischer Polarität, d. h. aus einem Magnetfeld und einem parallel zu den Kraftlinien verlaufenden Strom resultieren. Damit ist eine grundsätzliche Möglichkeit zur Erzeugung enantiomorpher Systeme, eventuell enantiomorpher Moleküle

¹ VOIGT, W.: I. c. 261.

² CURIE, P.: I. c. 143.

bzw. einer Trennung der enantiomorphen Antipoden eines razemischen Gemisches gegeben. Hierauf soll an anderer Stelle zurückgekommen werden.

Im Zusammenhange mit diesen Asymmetrieeigenschaften der elektrischen und magnetischen Felder steht, daß die elektrischen Ladungen raum- und zeitsymmetrische Skalare, die magnetischen Massen aber zeit- und raumasymmetrische Skalare sind. Damit erweist sich auch die von P. CURIE¹ ausgesprochene Vermutung als unmöglich, daß enantiomorphe (optisch aktive) Stoffe freie magnetische Ladungen besitzen könnten, da die strukturelle Enantiomorphie der Moleküle zeitsymmetrisch ist.

Überdies folgt aus der Klarstellung der Asymmetrie eines Magnetfeldes bzw. eines magnetischen Momentes, daß eine bloße Aufspaltung in zwei freie magnetische Massen entgegengesetzten Vorzeichens nicht möglich ist. Ein magnetisches Moment ist nur zeitasymmetrisch zirkular, entspricht also einem einfachen Umlauf von Ladungen, während eine magnetische Masse zeitasymmetrisch enantiomorph sein würde. Um eine zeitasymmetrische enantiomorphe Größe zu realisieren, müßte zu der zeitasymmetrischen Zirkularität noch eine zeitsymmetrische Polarität hinzutreten. Eine solche Kombination wäre aber kein einfacher Baustein eines magnetischen Momentes, in welchem eine polare Asymmetrie nicht enthalten ist. Die von EHRENFHART² beobachteten Partikeln, die er als magnetische Monopole aufgefaßt hat, besitzen die für ihr Verhalten notwendige zeitasymmetrische Enantiomorphie wahrscheinlich in Form eines magnetischen Momentes, gekoppelt mit einer strukturellen Polarität, welche eine Radiometerwirkung ergibt (Unterschiede der Lichtabsorption auf Nord- und Südpol).

Der Gedanke, daß freie magnetische Massen isoliert werden könnten, hat vielfach Anlaß zu experimentellen (u. a. P. CURIE³) und theoretischen (u. a. DIRAC⁴) Untersuchungen gegeben. Diese irrtümliche Problemstellung ist nur daraus hervorgegangen, daß die mathematische, formal zu der der Elektrizität streng analoge Behandlung des Magnetismus als Ausdruck einer physikalischen Wesensgleichheit aufgefaßt wurde. Man sollte sich aber stets vor Augen halten, daß die mathematische Behandlung in erster Linie die quantitative Beherrschung der Probleme zum Ziele hat und das Wesen der physikalischen Größen nur auf Grund der Definition der Symbole zu charakterisieren vermag. Die Tatsache, daß die magnetischen Wirkungen sich so darstellen lassen, als ob sie von magnetischen Massen ausgingen, bedeutet keineswegs, daß derartige Größen physikalisch existieren.

¹ CURIE, P.: l. c. 136.

² EHRENFHART, F.: Phys. Rev. **67**, 207 (1948).

³ CURIE, P.: l. c. 136.

⁴ DIRAC, P. A. M.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **133**, 60 (1931). — Phys. Rev. **74**, 817 (1948).

6. *Besondere Auswirkungen der räumlich zirkularen Asymmetrie.*

Da die Zirkularität der Kristalle keine unmittelbare makroskopische Auswirkung besitzt wie Polarität und Enantiomorphie, erscheint es wünschenswert wenigstens indirekte Auswirkungen festzustellen. Dazu steht als Hilfsmittel die Möglichkeit zur Verfügung, durch Kombination mit Polarität oder Enantiomorphie Triasymmetrie hervorzurufen und damit Effekte, welche der dritten Art von Asymmetrie entsprechen. Durch Überlagerung von Polarität muß sich bei zirkularen Kristallen Enantiomorphie, durch Überlagerung von Enantiomorphie Polarität erzeugen lassen. Das wichtigste Hilfsmittel zur Erzeugung von Polarität ist das elektrische Feld, ein wichtiges Hilfsmittel zum Nachweis von Enantiomorphie die optische Aktivität. Es ist also zu erwarten, daß ein zirkularer Kristall optisches Drehungsvermögen zeigt, wenn man parallel zu seiner zirkularen Achse ein elektrisches Feld anlegt.

Die mechanische Verdrillung kann sowohl als Hilfsmittel zur Erzeugung von Enantiomorphie dienen, als auch zum Nachweis von Enantiomorphie. Es ist also zu erwarten, daß ein zirkularer Kristall in einem zur zirkularen Achse parallelen elektrischen Feld eine Verdrillung zeigt, und daß umgekehrt ein zirkularer Kristall durch Verdrillung elektrisch polarisiert wird. Es ist bemerkenswert, daß VOIGT diese sekundäre Polarität in seiner Theorie der Piezoelektrizität nicht vorausgesehen hat¹, sondern alle zirkularen Klassen mit Symmetriezentrum von vornherein ausgeschlossen hat, was nur für „polar tensorielle“ Beeinflussung berechtigt ist.

Nach dem von P. CURIE und W. VOIGT angenommenen Standpunkte hätte man noch einige weitere kristallphysikalische Effekte erwarten können, nämlich: die Erzeugung von optischem Drehvermögen oder von mechanischer Verdrillung an polaren Kristallen durch ein Magnetfeld parallel zur polaren Achse, die Erzeugung eines elektrischen Momentes an enantiomorphen Körpern durch ein Magnetfeld und die Erzeugung eines magnetischen Momentes an polaren Kristallen durch Verdrillung oder an enantiomorphen Kristallen durch ein elektrisches Feld. Alle diese Effekte sind tatsächlich unmöglich, weil entweder die Einwirkung (das Magnetfeld) zeitasymmetrisch ist, die verlangte Einwirkung aber zeitsymmetrisch, oder umgekehrt.

7. *Zur Asymmetrie der Leitfähigkeiten.*

Bei einem Leitungsvorgange findet allgemein eine Strömung statt unter dem Einfluß eines Potentialgradienten. Es ist naheliegend, die Leitfähigkeitskonstanten auf ihre Zeitsymmetrie oder -asymmetrie durch Betrachtung des zeitlich umgekehrten Vorganges zu prüfen, bei

¹ VOIGT, W.: l. c. 250f.

dem die Strömung in umgekehrter Richtung verläuft, das zeitsymmetrische Feld aber seine Richtung beibehält. Dieser Vorgang ist indessen im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, die Potentialdifferenz steht nicht mehr in dem betrachteten ursächlichen Zusammenhang mit der Strömung. Es ist vielmehr der Strom als Ursache des auftretenden Gegenpotentials anzusehen. Tatsächlich ist zu berücksichtigen, daß für eine gegebene Strömung die Leitfähigkeit unmittelbar nur ein Maß für die bei der Strömung verbrauchte freie Energie ist. Dabei ist es grundsätzlich belanglos, daß diese von einer von außen einwirkenden Potentialdifferenz herrührt. Würde z. B. die Strömung genügend kinetische Energie besitzen, so würden sich die Leitfähigkeiten bzw. Widerstände in der gleichen Weise äußern, obgleich eine Energiezufuhr von außen nicht erfolgt. Der zu einem Leitungsvorgang zeitlich inverse ist also sinngemäßer Weise derjenige, bei welchem Strömung *und* Potentialdifferenz umgekehrtes Vorzeichen besitzen. Letztere dient nur als Energiequelle, zu deren Aufrechterhaltung dauernde Nachlieferung des strömenden Agens erforderlich ist. Wenn bei Umkehr der Strömung der Absolutwert des zu ihrer Aufrechterhaltung notwendigen Potentials der gleiche ist, so ist der Proportionalitätsfaktor, die Leitfähigkeit, als zeitsymmetrische Eigenschaft des leitenden Körpers anzusehen, die nur durch seine zeitunabhängige, rein räumliche Struktur bedingt ist.

Die Zeitasymmetrie des zweiten Hauptsatzes erzeugt in einem polar (oder zirkular) gebauten zeitsymmetrischen System im Falle des Vorhandenseins von Leitfähigkeit zeitasymmetrische Phänomene.

Zeitasymmetrisch ist eine Leitfähigkeit, und damit das Objekt, dessen Eigenschaft sie darstellt, wenn zur Umkehr der Strömung bei gleicher Intensität nicht die gleiche Potentialdifferenz erforderlich ist. Eine solche „polare“ Leitfähigkeit kann keine Eigenschaft eines durch eine rein räumliche, zeitunabhängige Struktur gekennzeichneten Körpers sein. Die Versuche von LODGE und THOMPSON¹, an Turmalinkristallen eine Polarität der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, d. h. einen Unterschied in der Richtung von analogen zu antilogen Pol und umgekehrt, festzustellen, konnten kein positives Resultat liefern.

Auch eine zirkulare Asymmetrie der Leitfähigkeit, wie sie der HALL-Effekt besitzt, bedeutet eine Zeitasymmetrie. Es erfolgt eine seitliche Ablenkung, eine Drehung der Stromlinien im Sinne einer einsinnigen Rotation. Nur ein Objekt, das irgendeine Art von Rotation besitzt, umlaufende Massen oder umlaufende elektrische Ladungen, kann ein solches Verhalten zeigen. Geladene Partikeln, welche auf Grund ihrer kinetischen Energie sich im Vakuum bewegen, stellen eine Strömung dar, die eine seitliche Ablenkung nur entweder durch Einwirkung auf

¹ Vgl. VOIGT: l. c. 366 u. 407.

die Ladung, d.h. durch ein Magnetfeld, oder durch Einwirkung auf ihre Masse, d.h. durch CORIOLISCHE Kräfte erfahren kann. Ruhende Strukturen können demnach keine zirkular asymmetrische Leitfähigkeit, zirkulare Kristalle wie Apatit usw. können keinen „natürlichen HALL-Effekt“ zeigen; die Suche von VOIGT und SORET¹ nach „rotatorischen Parametern“ der Leitfähigkeit mußte negativ verlaufen².

Im Gegensatz zu der polar- oder zirkular asymmetrischen ist die enantiomorphe Leitfähigkeit bei rein räumlichen enantiomorphen Strukturen sehr wohl möglich, weil Zeitumkehr sowohl Umlaufs- als auch Fortpflanzungsrichtung umkehrt, so daß die Schraubenform die gleiche bleibt. Enantiomorphe Leitfähigkeit hat zur Folge, daß die Stromlinien innerhalb des Körpers in Raumschrauben verlaufen, auch bei nicht enantiomorpher äußerer Form, also z.B. in zylindrischen oder prismatischen Stäben. Eine solche enantiomorphe Leitfähigkeit kann nicht nur in Kristallen sondern auch in amorphen festen oder flüssigen Systemen auftreten. Eine enantiomorphe elektrische Leitfähigkeit würde sich darin äußern, daß bei Anlegen einer Potentialdifferenz an den beiden Enden einer solchen Säule ein longitudinales Magnetfeld auftritt, oder daß umgekehrt ein parallel zur Achse gerichtetes magnetisches Wechselfeld in der Säule einen longitudinalen Wechselstrom erzeugt. Ein solches Verhalten, das dem einer räumlichen Drahtspirale entspricht, hat WIEDEMANN³ bei einer künstlich eingeführten Enantiomorphie, nämlich bei tordierten Eisenstäben beobachtet. Bei Quarzkristallen z.B., welche längs der Hauptachse eine merkliche Leitfähigkeit besitzen, wäre ein solches Verhalten auf Grund der Existenz spiralig geformter Kanäle leicht verständlich. In Lösungen von enantiomorphen Elektrolyten, wie z.B. von weinsauren Salzen ist ein solches Verhalten noch nicht bekannt, aber durchaus möglich⁴.

Wie teilweise schon betont wurde, ist auch im Falle der optischen Asymmetrie die Polarität und Zirkularität zeitasymmetrisch, die Enantiomorphie dagegen zeitsymmetrisch. Eine eingehende Studie hierüber, sowie über die Asymmetrie der Konstanten für die elektrische Polarisierung, die nicht nur durch eigentliche Dielektrizitätskonstanten zu beschreiben ist⁵, soll späteren Veröffentlichungen vorbehalten bleiben.

¹ VOIGT: l. c. 397.

² Vgl. ONSAGER, L.: Phys. Rev. **37**, 405 (1931).

³ WIEDEMANN, G.: Elektrizität III, S. 680 ff.

⁴ Entsprechende Versuche sind im Gange.

⁵ Herr Professor M. VON LAUE machte uns freundlichst darauf aufmerksam, daß unsere diesbezügliche Ausdrucksweise in der Veröffentlichung (1b), s. 685 irreführend ist, und daß die gedachten Wirkungen nicht durch Dielektrizitätskonstanten zu beschreiben sind. Man hat demnach zwischen Dielektrizitätskonstanten und Polarisationskonstanten zu unterscheiden, die die elektrische Polarisierung in anderer Weise betreffen.

Abschließend mag noch die weitgehende Parallele zwischen den Raumkoordinaten und der Zeit hervorgehoben werden, die sich bei vorstehender Betrachtungsweise auch im Bereich der klassischen Physik ergibt. Wegen der Zeitasymmetrie des magnetischen Moments ist auch der Spin zeitasymmetrisch, er entspricht einer Umlaufsbewegung. Er kann nicht als immanente Eigenschaft angesehen werden, die einer nur räumlichen Struktur entspricht. Dies aber bedeutet, daß Materie ohne Bewegung nicht existiert, und daß, wenn EDDINGTON physikalische Erkenntnis mit Strukturkenntnis gleichsetzt, unter „Struktur“ nicht nur im Raume Ruhendes zu verstehen ist. Bewegung ist ein notwendiges Element der Materie.

Dem nationalen Forschungsrat Brasiliens (*Conselho Nacional de Pesquisas*) sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten sehr zu Dank verpflichtet.

Rio de Janeiro (Brasilien), Laboratório da Produção Mineral, Ministerio da Agricultura.

Die Bestimmung von Schichtdicke und optischen Konstanten bei „dünnen“ Schichten.

Von

C. V. FRAGSTEIN.

Mit 5 Figuren im Text.

(Eingegangen am 14. Mai 1954.)

Dringt Licht durch extrem dünne Metallschichten ($< 70 \text{ \AA}$), dann ist die elektrische Feldstärke auf der Eingangs- und Ausgangsseite so miteinander verknüpft, als ob die Metallschicht überhaupt nicht vorhanden wäre. Für die *magnetische* Feldstärke gilt nicht das gleiche. Infolge der engen Koppelung der beiden Grenzflächen der Metallschicht ergeben sich Beziehungen zwischen den Feldstärken bzw. Intensitäten (von WOLTER Identitäten genannt), die die getrennte Bestimmung von Schichtdicke d , Brechungsquotient n und Absorptionskoeffizient k zwar nicht gerade unmöglich, aber doch recht unsicher machen. An Stelle der WOLTERschen Verknüpfungen werden solche angegeben, die den Zusammenhang der Feldgrößen in einem *einheitlichen* Dickenbereich beschreiben.

Bei einer „dicken“¹, aber natürlich noch lichtdurchlässigen Metallschicht, die z. B. auf einen Glasträger aufgebracht ist (Unterlagsschicht), kann man aus der Messung der drei Intensitätsgrößen: I_r' , von der Luftseite (n_3) her reflektierte Intensität, I_r , von der Glasseite (n_1) her reflektierte Intensität und I_d , durchgelassene Intensität die drei optischen Kenngrößen der Schicht: n Brechungsquotient, k Absorptionskoeffizient ($n = n - ik$) und d Schichtdicke gewinnen².

Versucht man die gleiche Methode auf „dünne“³ Schichten anzuwenden, so tritt — nach WOLTER⁴ — eine eigentümliche Schwierigkeit auf: Unterhalb einer gewissen Schichtdicke sollen nämlich die drei Intensitätsgrößen nicht mehr unabhängig voneinander, sondern durch

¹ Unter einer „dicken“ Schicht wird eine solche verstanden, bei der Zickzackreflexionen keine Rolle mehr spielen, bei der also die durch eine Grenzfläche eindringende Welle nach einmaligem Hin- und Rücklauf durch die Schicht so geschwächt ist, daß sie gegenüber der ungeschwächten Welle praktisch vernachlässigt werden kann. Bei vielen Metallen liegt eine solche Schichtdicke bereits oberhalb von $65 \text{ m}\mu$ vor [so z. B. FRAGSTEIN, C. V.: Optik **10**, 584 (1953)].

² MALÉ: Ann. phys. **1954**, 10—54.

³ In welchem Bereich Schichten in der vorliegenden Arbeit als „dünn“ bezeichnet werden, soll später (s. S. 168) eingehend diskutiert werden. Zur vorläufigen Verständigung sei bemerkt, daß es sich immer um Schichten unterhalb von $10 \text{ m}\mu$ handeln wird.

⁴ WOLTER, H.: Z. Physik **105**, 269 (1937).

zwei Beziehungen (von WOLTER „Identitäten“ genannt) verknüpft sein:

$$I_r = \frac{1}{n_3} \{ n_1 I'_r + (n_3 - n_1) (1 - I_d) \}, \quad (1)$$

$$I_r = \left(1 - \sqrt{\frac{n_1}{n_3} I_d} \right)^2. \quad (2)$$

(Bezüglich der Bedeutung der Buchstaben s. auch Fig. 1.)

WOLTER zog daraus den Schluß, daß man aus reinen Intensitätsmessungen bei „dünnen“ Schichten nur eine einzige Größe, nämlich das Produkt nkd gewinnen könne, allenfalls bei Bestimmung von d nach einer gesonderten Methode, das Produkt nk .

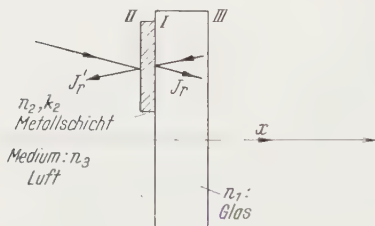


Fig. 1.

SCHOPPER¹ hat in einer späteren Arbeit — entsprechend den WOLTERschen Intensitätsidentitäten — Beziehungen für die Phasenänderungen des durchgehenden und des reflektierten Lichtes abgeleitet und einen Weg angegeben, wie man vorzugehen habe, um aus den experimentell

bestimmten Werten der Intensitäten und Phasen des durchgehenden und des reflektierten Lichtes n , k und d getrennt zu bestimmen.

Im folgenden wird untersucht werden, unter welchen Bedingungen die WOLTERschen Identitäten gelten, wobei sich herausstellen wird, daß die Beziehung (2) — abgesehen von außerordentlich dünnen Schichten — durch eine genauere [Gl. (27), (28)] ersetzt werden muß und daß sogar die Beziehung (1) häufig eine zu grobe Näherung darstellt.

Für die spätere Verständigung² sei in Fig. 1 dargestellt, wie das Licht fallweise von der Luft — oder der Glasseite die Metallschicht durchdringt. Es ist stets senkrechte Inzidenz angenommen, die Grenzflächen sind durch römische, die Medien durch deutsche Ziffern bezeichnet. Lichteinfall von der Luftseite her wird durch gestrichene Buchstaben angedeutet, die Lichtfortpflanzungsrichtung sei die positive oder negative x -Richtung senkrecht zu den Grenzflächen.

Zunächst ist klar, daß die Beziehungen (1) und (2) ihre Gültigkeit für *verschwindende* Schichtdicke behalten müssen. Für die Beziehung (2) ist das leicht nachzuweisen. In diesem Fall stoßen Medium 1 (Glas) und Medium 3 (Luft) unmittelbar aneinander, und es gilt für die reflek-

¹ SCHOPPER, H.: Z. Physik **130**, 565 (1951).

² Bei allen Überlegungen bleibt die Reflexion an der Grenzfläche III: Glas—Luft unberücksichtigt. Fällt das Licht von der Glasseite her auf die Metallschicht, so wird daher das reflektierte oder durchgehende Licht auf die *im Glas* einfallende Intensität bezogen.

tierte Intensität:

$$I'_r = I_r = \frac{(n_3 - n_1)^2}{(n_3 + n_1)^2} \quad (3)$$

für die durchgelassene:

$$I_d = I'_d = \frac{4n_3n_1}{(n_3 + n_1)^2} \quad (4)$$

Einsetzen von (3) und (4) in die Beziehung (2) zeigt deren Gültigkeit. Für den Lichteinfall von der Luftseite her lautet die Identität (2):

$$I'_r = \left(1 - \sqrt{\frac{n_3}{n_1} I_d}\right)^2 \quad (5)$$

Auch diese Identität ist in gleicher Weise für die Schichtdicke 0 erfüllt, wovon man sich wieder durch Einsetzen von (3) und (4) in (5) überzeugt.

Die Beziehung (1) schließlich ergibt für den Fall verschwindender Schichtdicke, für den $I_r = 1 - I_d$ gilt, die Identität: $I_r = I_r$.

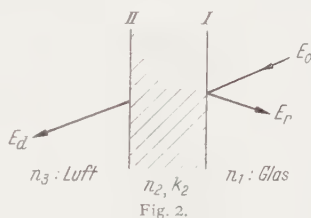
Sie ist also auch erfüllt. Da nun der Fall verschwindender Schichtdicke dadurch gekennzeichnet ist, daß die elektrische und die magnetische Feldstärke aus dem Medium 1 stetig ins Medium 3 (oder umgekehrt) übergeht (*Annahme A*), so liegt die Vermutung nahe, daß die Identitäten (1) und (2) dadurch zustandekommen, daß dieser stetige Übergang nicht nur dann gewährleistet ist, wenn zwei durchsichtige Medien *unmittelbar* aneinanderstoßen, sondern *auch dann noch*, wenn sie durch eine absorbierende Zwischenschicht — vorausgesetzt, daß diese nur genügend dünn ist — getrennt sind. Diese Vermutung bestätigt sich auch — allerdings nur zur Hälfte — nämlich nur für die elektrische Feldstärke, nicht aber für die magnetische. Die nähere Begründung dazu wird später (s. S. 167) gegeben werden.

Zunächst soll gezeigt werden, daß man die WOLTERSchen Identitäten leicht herleiten kann, wenn man zur *Annahme A* noch die weitere hinzunimmt, daß die elektrische Feldstärke bei der Reflexion an der ersten Grenzfläche einen Phasensprung von 0 oder π erleidet (*Annahme B*), eine Annahme, die *streng* nur bei verschwindender Schichtdicke, *angenähert* bei sehr dünnen Schichten gilt. In diesem Falle lauten die Grenzbedingungen für die elektrische Feldstärke:

$$E_0 + E_r = E_d \quad (6)$$

(Lichteinfallsrichtung von der Glasseite her angenommen).

Nur der Deutlichkeit der Zeichnung wegen sind die Lichtstrahlen ein wenig schräg gezeichnet. Es wird aber stets senkrechte Inzidenz vorausgesetzt.



Nach Quadrieren und Multiplikation mit n_3 ergibt sich:

$$\frac{n_3}{n_1} n_1 E_0^2 + 2 n_3 E_0 E_r + \frac{n_3}{n_1} n_1 E_r^2 = n_3 E_d^2. \quad (7)$$

Ersetzt man nun noch die Amplituden durch die Intensitäten nach den folgenden Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} n_1 E_0^2 &= I_0 = 1 \\ n_1 E_r^2 &= I_r \\ n_3 E_d^2 &= I_d = I'_d, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

so folgt schließlich:

$$\frac{n_3}{n_1} (1 + I_r) + 2 \frac{n_3}{n_1} \sqrt{I_r} = I_d \quad (9)$$

und nach leichter Umformung:

$$I_r = \left(1 - \sqrt{\frac{n_1}{n_3} I_d} \right)^2, \quad (10)$$

also die Beziehung (2).

Ebenso ergibt sich für die andere Lichteinfallrichtung: Luft—Schicht—Glas:

$$I'_r = \left(1 - \sqrt{\frac{n_3}{n_1} I_d} \right)^2, \quad (11)$$

was man auch kürzer hätte gewinnen können, wenn man Medium 1 mit Medium 3, entsprechend n_3 mit n_1 und die gestrichenen Größen mit den ungestrichenen vertauscht hätte.

Die Identität (1) läßt sich, wie WOLTER bemerkt, aus der Identität (2) herleiten, wenn man diese für die beiden Einfallrichtungen aufschreibt. Trotz dieser Verknüpfung ist aber der Gültigkeitsbereich der Identität (2) sehr viel begrenzter als der der Identität (1). Der Grund dafür ist der folgende: Bei der Herleitung von Beziehung (2) mußte Annahme A und B gemacht werden, während Gl. (1) nur an die Annahme A gebunden ist. Bevor dies aber nachgewiesen wird, soll zunächst gezeigt werden, daß — wie behauptet — die elektrische Gesamtfeldstärke E^s im Innern der Schicht im Absolutbetrag angenähert konstant bleibt, d. h. also daß in dem von uns betrachteten Bereich „dünner“ Schichten die Annahme A *bezüglich des Absolutbetrages* erfüllt ist. Die *Phase* der elektrischen Gesamtfeldstärke erfährt allerdings eine Drehung um den kleinen Winkel $n_3 \eta$ oder $n_1 \eta$ je nach der Lichteinfallrichtung. [Dieser Umstand bewirkt, daß die Identität (1) nicht genau erfüllt ist, wie später (s. S. 169) gezeigt werden wird.]

Um die gegenseitige Abhängigkeit der Feldgrößen an den beiden Grenzflächen I und II im Innern der Schicht auszudrücken, benutzt

man am besten die Darstellung in Form der Vierpolgleichungen:

$$\begin{cases} E_{2,I}^g = \cos v E_{2,II}^g + i \frac{1}{n_2} \sin v H_{2,II}^g \\ H_{2,I}^g = i n_2 \sin v E_{2,II}^g + \cos v H_{2,II}^g \end{cases} \quad (12)$$

mit den Abkürzungen:

$$v = n_2 \eta; \quad \eta = \frac{2\pi d}{\lambda}.$$

Bei Lichteinfall von der Glasseite her gilt nun wegen der Stetigkeit der Feldstärken an der Grenzfläche II:

$$E_{2,II}^g = E_{3,II} = E_d \quad \text{und} \quad H_{2,II}^g = H_{3,II} = H_d, \quad (13)$$

wobei die Feldgrößen der durchdringenden Welle durch die Beziehungen verknüpft sind:

$$H_{3,II} = n_3 E_{3,II}. \quad (14)$$

Es gilt daher auch:

$$H_{2,II}^g = n_3 \cdot E_{2,II}^g, \quad (15)$$

so daß man die Gln. (12) schreiben kann:

$$\begin{cases} E_{2,I}^g = \left\{ \cos v + i \frac{n_3}{n_2} \sin v \right\} E_{2,II}^g = \mathfrak{B}_E \cdot E_{2,II}^g \\ H_{2,I}^g = \left\{ i \frac{n_2}{n_3} \sin v + \cos v \right\} H_{2,II}^g = \mathfrak{B}_H \cdot H_{2,II}^g \end{cases} \quad (16)$$

bzw. für die entgegengesetzte Lichteinfallsrichtung:

$$\begin{cases} E_{2,II}^g = \left\{ \cos v + i \frac{n_1}{n_2} \sin v \right\} E_{2,I}^g = \mathfrak{B}'_E E_{2,I}^g \\ H_{2,II}^g = \left\{ i \frac{n_2}{n_1} \sin v + \cos v \right\} H_{2,I}^g = \mathfrak{B}'_H H_{2,I}^g \end{cases} \quad (17)$$

Die Änderung der elektrischen bzw. magnetischen Gesamtfeldstärke auf dem Weg von der Grenzfläche I zur Grenzfläche II bzw. umgekehrt im Innern der metallischen Schicht wird also durch die (im allgemeinen komplexen) Faktoren: \mathfrak{B}_E , \mathfrak{B}_H bzw. \mathfrak{B}'_E , \mathfrak{B}'_H (Abkürzungen der geschweiften Klammer) dargestellt. Entwickelt man in ihnen $\cos v$ und $\sin v$ nach Potenzen von $v = n_2 \eta$ und vernachlässigt bereits die quadratischen Glieder als klein gegen 1:

$$|n_2|^2 \eta^2 \ll 1, \quad (18)$$

so sieht man, daß \mathfrak{B}_E und \mathfrak{B}'_E , nicht aber \mathfrak{B}_H und \mathfrak{B}'_H in dieser Näherung eine komplexe Zahl mit dem Absolutbetrag 1 und dem sehr kleinen Phasenwinkel $n_3 \eta$ bzw. $n_1 \eta$ darstellen, d.h. also daß die elektrische Gesamtfeldstärke — wie behauptet — beim Passieren der Schicht ihren Betrag nicht ändert, sondern nur eine kleine Phasendrehung um den

Winkel $n_3 \eta$ bzw. $n_1 \eta$ ausführt. \mathfrak{R}_E und \mathfrak{R}'_E sind im übrigen im Rahmen der vorliegenden Näherung unabhängig von n_2 . Um eine Vorstellung von der Größe dieser Faktoren zu geben, ist der Wert von \mathfrak{R}_E in dem späteren Zahlenbeispiel bereits hier angegeben:

$$d = 7 \text{ m}\mu; \quad \lambda = 628 \text{ m}\mu; \quad \eta = \frac{2\pi d}{\lambda} = 0,07$$

$$\mathfrak{R}_E = \sqrt{1 + 0,07^2} = 1,0024; \quad \text{tg } n_3 \eta = 0,07.$$

Es sei hier bemerkt, daß es nicht genügend genau ist, nur allgemein eine bestimmte Grenzdicke d_g anzugeben, unterhalb deren die Formeln für „dünne“ Schichten gültig bleiben sollen, da es auf das Produkt $n_2 \eta$ an-

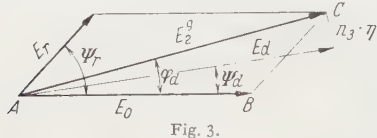


Fig. 3.

kommt und nicht auf η allein. Um die Bedingung (18) zu präzisieren, dürfte es ausreichen, allgemein $|n_2| \eta \leq 0,2$ zu verlangen. Sieht man daraufhin die in Tabellen angeführten Daten der optischen Konstanten von Metallen

an (Ag, Pt, Pd, Cu), so kommt man fast durchgängig auf einen Wert von $d_g = 6-7 \text{ m}\mu$. Bis zu dieser Dicke wird man also im Rahmen unserer Näherung von „dünnen“ Schichten sprechen dürfen.

Nachdem die Änderung der elektrischen Gesamtfeldstärke innerhalb der Schicht durch die Faktoren \mathfrak{R}_E beschrieben ist, kann man sich nun leicht die gesamten Größen- und Phasenverhältnisse nach Fig. 3 klar-machen (Fig. 3): Die Vektorsumme aus einfallender (E_0) und reflektierter Feldstärke (E_r) ergibt die eindringende Feldstärke E_2^g . Aus dieser erhält man schließlich durch eine Drehung um den Winkel $n_3 \eta$ bzw. $n_1 \eta$ die durchdringende Feldstärke E_d . Es gilt also die folgende Beziehung:

$$E_0 + E_r \cdot e^{i\psi_r} = E_2^g e^{i\varphi_d} = E_d e^{i\varphi_d}. \quad (19)^1$$

Da sich die Gesamtfeldstärke E_2^g aber weder innerhalb der Metallschicht noch beim Durchschreiten der zweiten Grenzfläche ändert, ist sie im Betrag gleich E_d , der Amplitude der durchdringenden Welle, was in der Zeichnung angedeutet ist. ψ_r und φ_d sind die Phasendifferenzen der reflektierten und der durchdringenden Welle bezogen auf die einfallende,

¹ In einer früheren Arbeit von DAVID [Z. Physik **114**, 393 (1939), Gl. (2)] wird übrigens — worauf mich freundlicherweise Herr SCHOPPER aufmerksam machte — nahezu (bis auf die von mir berücksichtigte Phasendrehung um den Winkel $n_3 \eta$ bzw. $n_1 \eta$ im Innern der Schicht) bereits der gleiche Ansatz für den Zusammenhang der elektrischen Feldstärken in den verschiedenen Medien gemacht wie in Gl. (19) der vorliegenden Arbeit. Es drückt sich darin aus, daß bei nahezu verschwindender Schichtdicke der stetige Übergang der elektrischen (nicht der magnetischen) Gesamtfeldstärke aus dem Medium 1 ins Medium 3 fast unabhängig von der besonderen Natur der „dünnen“ Schicht wird.

φ_d die Phasendifferenz der eindringenden Gesamtfeldstärke gegen diejenige der einfallenden Welle.

Aus Gl. (19) ergibt sich sofort:

$$E_r e^{i\psi_r} = E_d e^{i\varphi_d} - E_0, \quad (20)$$

$$I_r = n_1 |E_r|^2 = n_1 \{ |E_d|^2 + |E_0|^2 - 2 |E_d| |E_0| \cos \varphi_d \}, \quad (21)$$

und für entgegengesetzten Lichteinfall:

$$I'_r = n_3 \{ |E'_d|^2 + |E'_0|^2 - 2 |E'_d| |E'_0| \cos \varphi'_d \}. \quad (23)$$

Für den Quotienten der in verschiedenen Lichteinfallsrichtungen absorbierten Energien folgt damit schließlich:

$$\frac{1 - I_r - I_d}{1 - I'_r - I_d} = \frac{n_1}{n_3} \frac{(n_1 + n_3) I_d - 2 \sqrt{n_1 n_3} I_d \cos \varphi_d}{(n_1 + n_3) I_d - 2 \sqrt{n_1 n_3} I_d \cos \varphi'_d}. \quad (24)$$

Da φ_d und φ'_d sich wegen

$$\varphi_d = \psi'_d = \varphi_d - n_3 \eta = \varphi'_d - n_1 \eta \quad (25)$$

nur um die kleine Größe $(n_1 - n_3) \eta$ unterscheiden, weicht der Quotient: $\frac{I_d}{I'_d} = \frac{1 - I_r - I_d}{1 - I'_r - I_d}$ im Bereich „dünnere“ Schichten nur sehr wenig von n_1/n_3 ab. (Im Zahlenbeispiel von S. 171 beträgt die maximale Abweichung etwa 2%.) In den Beziehungen (29) und (30) von S. 170 allerdings, in denen φ_d und φ'_d nicht als Argument des cos, sondern des sin auftreten, erhält die Verschiedenheit der Phasenwinkel (φ_d, φ'_d) Bedeutung für die Bestimmung der Schichtdicke.

Merklich ungenauer als die WOLTERSche Beziehung (1) wird in dem gleichen Dickenbereich die WOLTERSche Beziehung (2). Das liegt eben daran, daß die Bedingung B (Phasensprung 0 oder π an der ersten Grenzfläche) praktisch nur für verschwindende Schichtdicke (s. auch Fig. 5) erfüllt ist. Aus Fig. 3 kann man aber leicht eine Beziehung zwischen den Feldgrößen ablesen, die die Verhältnisse genauer als die WOLTERSche Identität (2) wiedergibt, indem man den Cosinussatz auf das Vektordreieck ABC anwendet und berücksichtigt, daß $E_2^s = E_d$ ist (Annahme A)

$$E_d^2 = E_0^2 + E_r^2 - 2 E_0 E_r \cos (180 - \psi_r). \quad (26)$$

Aus Gl. (26) ergibt sich nach einfacher Umformung:

$$1 + 2 \sqrt{I_r} \cos \psi_r + I_r = \frac{n_1}{n_3} I_d \quad (27)$$

bzw. für die entgegengesetzte Lichteinfallrichtung:

$$1 + 2 \sqrt{I'_r} \cos \psi'_r + I'_r = \frac{n_3}{n_1} I_d. \quad (28)$$

Die Beziehungen (27) und (28) gehen für ψ_r und $\psi'_r = 0$ bzw. π (Annahme B) wieder in die Identität (2) bzw. (5) über.

Zur *vollständigen* Beschreibung der Phasen- und Amplitudenverhältnisse muß man Fig. 3 noch zwei weitere Beziehungen entnehmen, die je nach Lichteinfallsrichtung lauten:

$$\frac{\sin \varphi_d}{\sin (\psi_r - \varphi_d)} = \frac{E_r}{E_0} = \sqrt{I_r} \quad (29)$$

bzw. für umgekehrten Lichteinfall:

$$\frac{\sin \varphi'_d}{\sin (\psi'_r - \varphi'_d)} = \frac{E'_r}{E'_0} = \sqrt{I'_r}. \quad (30)$$

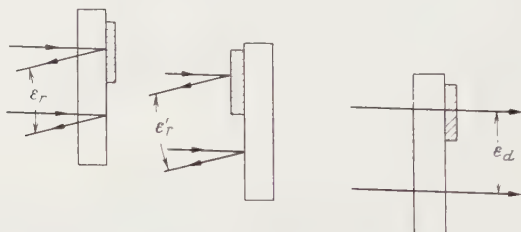


Fig. 4.

Zweckmäßiger ist es nun an Stelle der ψ und φ die experimentell faßbaren Größen: ε_r , ε'_r , ε_d zu setzen, die mit den ψ und den φ durch die Beziehungen:

$$\varepsilon_r = \psi_r; \quad \varepsilon'_r = \psi'_r - \pi + 2n_3\eta; \quad \varepsilon_d = \psi_d + n_3\eta \quad (31)$$

und

$$\psi_d = \varphi_d - n_3\eta; \quad \psi'_d = \psi_d = \varphi'_d - n_1\eta \quad (32)$$

verknüpft sind. Wenn man nämlich eine konkrete Phasenmessung machen will, kann man immer nur den Meßstrahl mit einem zweiten Lichtstrahl, der die Metallschicht nicht trifft, vergleichen. Aus der Skizzierung der hierbei benutzten Versuchsanordnung in Fig. 4 ergibt sich sofort der Zusammenhang zwischen den ε und ψ , aus Fig. 3 der Zusammenhang zwischen den ψ und φ .

Die Gln. (29), (30) lauten dann:

$$\frac{\sin \varepsilon_d}{\sin (\varepsilon_r - \varepsilon_d)} = \sqrt{I_r}, \quad (33)$$

$$\frac{\sin \{\varepsilon_d + (n_1 - n_3)\eta\}}{\sin \{\varepsilon'_r - \varepsilon_d - (n_1 + n_3)\eta\}} = \sqrt{I'_r}. \quad (34)$$

Zur Veranschaulichung der Verhältnisse wurde ein konkretes Zahlenbeispiel durchgerechnet:

$$\begin{aligned} n_2 &= 2; & k_2 &= 4; & d &= 0,1 \dots 7 \mu\text{u} \\ \lambda &= 628 \mu\text{u}; & n_1 &= 1,5; & n_3 &= 1 \\ d_g &= 7 \mu\text{u}; & \eta_g &= 0,07. \end{aligned}$$

Dabei wurde die Grenzdicke d_g absichtlich größer gewählt als auf S. 167 angegeben wurde ($|n_2|\eta = 0,32$ statt $\sim 0,2$), um die Phasenintensitätsbeziehungen einer besonders scharfen Prüfung zu unterziehen.

Nach den strengen Formeln wurden zunächst für alle Schichtdicken die Werte von $I_r, I'_r, I_d, \psi_r, \psi'_r, \psi_d$ festgestellt. Um einen Vergleich der WOLTERSchen Identität (2) mit den Intensitätsbeziehungen (27) bis (30) durchführen zu können, wurden in Tabelle 1 die nach Vorgabe aller anderen (streng berechneten) Werte aus der Identität (2) und (5) bzw. aus den Beziehungen (27) bis (30) ermittelten Werte von I_r und I'_r eingetragen. Die Zahl über der Kolonne bezeichnet immer die Beziehung,

Tabelle 1. Die beiderseitig reflektierten Intensitäten I_r und I'_r als Funktion der Schichtdicke.

I_r in %					I'_r in %				
d	(1)	(2)	(3)	(4)	d	(1)	(2)	(3)	(4)
m μ	(2)	streng	(29)	(27)	m μ	(5)	streng	(30)	(28)
1	1,7	1,9	2,0	1,9	1	6,3	6,4	6,6	6,4
2	0,4	1,3	1,3	1,3	2	9,0	9,2	9,5	9,2
3	0,0	1,8	1,8	1,8	3	10,9	12,4	12,5	12,4
4	0,3	3,0	3,1	3,0	4	13,7	15,8	16,2	15,8
5	1,0	4,2	4,9	4,2	5	16,6	19,4	19,2	19,4
6	2,3	6,7	7,5	6,7	6	18,5	22,5	23,2	22,5
7	3,6	9,4	9,4	9,4	7	21,2	26,0	25,8	26,0

aus der der Wert von I_r oder I'_r berechnet wurde. Wie man bemerkt, sind die aus der Beziehung (27) und (29) errechneten Werte von I_r von den strengen Werten [Kolonne 2] praktisch ununterscheidbar, während die nach Beziehung (2) ermittelten Werte [Kolonne 1] absolute Abweichungen bis zu 6% und entsprechend sehr viel höhere relative Abweichungen zeigen. Bei der Reflexion von der Luftseite (I'_r) ist die Abweichung der nach der WOLTERSchen Beziehung (5) berechneten Werte von den strengen geringer als bei umgekehrtem Lichteinfall. Trotz des großen Wertes von $|n_2|\eta$ bewähren sich also alle vier Beziehungen (27) bis (30) innerhalb der Genauigkeit, die man bestenfalls der Messung von Intensitäten und Phasenwinkeln zugrunde legen kann.

In Fig. 5 sind die Phasenwinkel für das reflektierte (ψ_r, ψ'_r) und für das durchgehende Licht (ψ_d) als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. Man sieht, daß man im vorliegenden Fall bereits oberhalb von 2 m μ nicht mehr die Annahme B ($\psi_r, \psi'_r = 0$ oder π) machen kann und erkennt daran nochmals die Notwendigkeit die Identität (2) durch die Beziehungen (27), (28) zu ersetzen.

SCHOPPER¹ gibt in seiner eingangs erwähnten Arbeit Beziehungen zwischen den Phasen des reflektierten bzw. durchgelassenen Lichtes und

den optischen Kenngrößen der Schicht (n, k, d) an, die wie er selbst bemerkt, nur für allerdünne Schichten gelten.

$$\operatorname{tg} \varepsilon_r = 2n_1 \eta \frac{n_3^2 - n_2^2 + k_2^2}{n_1^2 - n_3^2 - 4\eta n_2 k_2 n_3}, \quad (35)$$

$$\operatorname{tg} \varepsilon_r' = 2n_3 \eta \frac{n_3^2 - n_2^2 + k_2^2}{n_3^2 - n_1^2 - 4\eta n_2 k_2 n_1}. \quad (36)$$

Sie sind als Näherungen unter Vernachlässigung von Gliedern mit η^2 bzw. höheren Potenzen von η gewonnen. Im Rahmen unseres Zahlen-

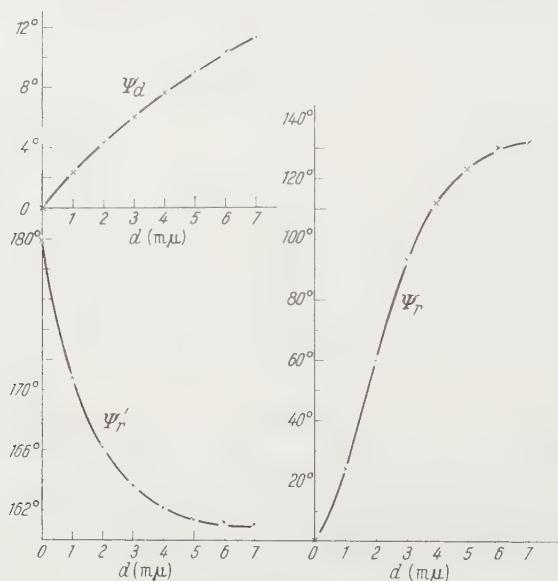


Fig. 5.

beispiels sind sie nur in einem Teil des darin zugelassenen Schichtdickenbereichs brauchbar. Man kann sie aber leicht so verbessern, daß sie genau wie die Formeln (27) bis (30) im ganzen, in dieser Untersuchung betrachteten Bereich von 0 bis $7 m\mu$ gelten, wenn man noch ein Glied mit η^2 das wegen des Faktors $(n_2^2 + k_2^2)^2$ besonders ins Gewicht fällt, mitnimmt. Die Formeln lauten dann:

$$\operatorname{tg} \varepsilon_r = 2n_1 \eta \frac{n_3^2 - n_2^2 + k_2^2 + 2n_3 n_2 k_2 \eta}{n_1^2 - n_3^2 - 4\eta n_2 k_2 n_3 + \eta^2 \{n_1^2 n_3^2 - (n_2^2 + k_2^2)^2\}}, \quad (37)$$

$$\operatorname{tg} (\varepsilon_r' - 2n_3 \eta) = 2n_3 \eta \frac{n_1^2 - n_2^2 + k_2^2 + 2n_1 n_2 k_2 \eta}{n_3^2 - n_1^2 - 4\eta n_2 k_2 n_1 + \eta^2 \{n_1^2 n_3^2 - (n_2^2 + k_2^2)^2\}}. \quad (38)$$

¹ SCHOPPER, H.: l. c.

Eine Veränderung der Phasenformel für die durchgelassene Welle ist nicht nötig.

Zur Veranschaulichung sind in Tabelle 2 einmal die Werte von ε_r nach der ursprünglichen SCHOPPERSchen Formel (35), daneben nach der verbesserten Formel (37) eingetragen. Der Vergleich mit den strengen Werten ε_r zeigt die Brauchbarkeit der angebrachten Näherung. Betrachtet man die Beziehungen (27), (28), (29) und (30) bzw. (33) und (34), so könnte es zunächst scheinen, als ob nur zwei von den drei Größen n , k , d bestimmbar wären, da sechs experimentelle Größen: I_r , I'_r , I_d , ψ_r , ψ'_r , ψ_d durch vier Gleichungen miteinander verknüpft sind, also nur zwei von ihnen unabhängig sein können und daher nicht ausreichen, um die drei Größen n , k und d aufzufinden. Da aber in Gl. (34) η explizit auftritt, kann man diese Größe als 7. Meßgröße hinzunehmen, so daß man sieben durch vier Gleichungen verbundene Größen hat von denen, wie es sein muß, drei als unabhängig voneinander angenommen werden können.

Abschließend kann man sagen, daß die Gln. (27) bis (30), die an Stelle der WOLTERSchen Identitäten und etwa der SCHOPPERSchen

Tabelle 2. Phasensprung $\varepsilon_r = \psi_r$
als Funktion der Schichtdicke in Grad.

d m μ	ε_r (35)	ε_r streng	ε_r (37)
1	22,8	23,9	24,0
2	48,4	60,6	60,7
3	73,3	93,2	93,3
4	91,2	112,1	112,3
5	100,2	123,0	123,3
6	106,0	130,2	130,0
7	110,0	134,7	135,0

Phasenbeziehungen vorgeschlagen werden, einen größeren und vor allem einheitlicheren Gültigkeitsbereich (bei den meisten Metallen etwa 0 bis 7 m μ) besitzen. Sie bieten eine bequeme Möglichkeit, um die innere Verträglichkeit von Meßwerten [falls man z. B. alle sechs Meßgrößen: I_r , I'_r , I_d , ψ_r , ψ'_r , ψ_d bestimmt hat], zu überprüfen. Darüber hinaus gestattet Gl. (34) den Wert von η bzw. d direkt und auf eine einfachere Weise zu bestimmen, als es bei SCHOPPER z. B. mit seiner Drei-Geradenmethode geschieht.

Immerhin darf man nicht verkennen, daß die Bestimmung der Schichtdicke nach dem angegebenen Verfahren nur mit mäßiger Genauigkeit ausführbar ist, etwa mit der gleichen, mit der SCHOPPER aus seinem Drei-Geradenverfahren die Dicke bestimmt, was auch dadurch verständlich wird, daß die dem SCHOPPERSchen Verfahren zugrundeliegenden Gleichungen in ihren Aussagen mit den von mir angegebenen Gln. (27) bis (30) übereinstimmen.

Es ist daher mehr oder weniger eine Frage der Meßgenauigkeit, ob man sagt, daß n , k und d getrennt bestimmbar sind oder nur zwei geeignete Kombinationen aus diesen Größen. Setzt man aber einmal den Fall, daß die Meßgenauigkeit ausreicht, um auch d mit genügender Präzision zu bestimmen, dann kann man etwa mit den in der SCHOPPER-

schen Arbeit¹ angegebenen Näherungen von WOLTER und SOMMER:

$$\eta n_2 k_2 = \frac{n_1 n_3}{n_1 - n_3} \frac{I'_r - I_r}{I_d} = n_3 \frac{1 - I'_r - I_d}{2 I_d} = n_1 \frac{1 - I_r - I_d}{2 I_d}, \quad (39)$$

$$\left. \begin{aligned} n_2^2 - k_2^2 &= \frac{n_2^2 + n_3^2}{2} \pm \frac{1}{\eta} \times \\ &\times \sqrt{2 n_1 n_3 \frac{I_r + I'_r}{I_d} - (n_1 - n_3)^2 - (2 \eta n_2 k_2)^2 + \frac{\eta^2}{4} (n_3^2 - n_1^2)^2} \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

auch n und k getrennt berechnen. Um dazu in Gl. (40) allerdings über das richtige Vorzeichen entscheiden zu können, reichen die drei Intensitätswerte I_r, I'_r, I_d nicht aus, sondern man muß mindestens einen Phasenwert hinzunehmen.

Herrn Professor Dr. CL. SCHAEFER und Herrn Professor Dr. J. JAU-MANN danke ich für ihre freundliche Anteilnahme an der Arbeit.

Besonderes Dank schulde ich Herrn Dr. H. SCHOPPER, der das ganze Manuskript kritisch durchgesehen und wertvolle Diskussionsbemerkungen dazu gemacht hat.

Köln, II. Physikalisches Institut der Universität.

¹ SCHOPPER, H.: l. c.

Die Spannungsfunktionen der dreidimensionalen isotropen Elastizitätstheorie.

Von

EKKEHART KRÖNER.

(Eingegangen am 2. Juni 1954.)

Das isotope Integrationsproblem der Elastostatik wird mit Hilfe des Tensors der Spannungsfunktionen behandelt. Es wird bewiesen, daß dieser biharmonisch ist, wenn keine Volumenkräfte oder Inkompatibilitäten beteiligt sind. Insbesondere ergeben sich die Spannungsfunktionen von MAXWELL und MORERA biharmonisch. Es wird gezeigt, daß sich die MAXWELLSchen Spannungsfunktionen und damit der gesamte Spannungszustand eines elastischen Körpers durch drei harmonische Spannungsfunktionen beschreiben lassen, mit denen — im Gegensatz zu den PAPCOVITCH-NEUBERSchen Funktionen — nicht die Kompatibilitätsbedingungen, sondern die Gleichgewichtsbedingungen identisch erfüllt werden. Die genannten Spannungsfunktionen erscheinen auch für die praktische Behandlung elastischer Probleme geeignet.

Vorbemerkung.

Für die notwendigen Tensorrechnungen wurde die Bezeichnungsweise nach M. LAGALLY¹ gewählt. Insbesondere sind

i, j, k cartesische Einheitsvektoren,

I Einheitstensor 2. Stufe,

$a \cdot b$ das skalare Produkt,

$a \times b$ das vektorielle Produkt,

ab das dyadische Produkt

zweier Vektoren a und b . Entsprechendes gilt bei Multiplikationen zwischen Tensoren sowie zwischen Tensoren und Vektoren. Mit dem Index I wird immer der erste Skalar eines Tensors gekennzeichnet.

§ 1. Einführung. Verzerrungsfunktionen und Spannungsfunktionen.

Jedes symmetrische Tensorfeld 2. Stufe $\tau(r)$ kann man formal nach der Formel²

$$\tau = \frac{1}{2} (\nabla a + a \nabla) + \nabla \times \varphi \times \nabla \quad (1)$$

in zwei speziellere symmetrische Tensorfelder zerlegen. Dabei ist $a(r)$ ein durch τ bestimmtes Vektorfeld, $\varphi(r)$ ein solches symmetrisches

¹ LAGALLY, M.: Vorlesungen über Vektorrechnung. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1928.

² Im Anhang wird ein Beweis der Zerlegungsformel gegeben. Ob sie in dieser Form schon ausgesprochen wurde, ist mir nicht bekannt. Jedenfalls wurden Folgerungen von (1) schon früher benützt, vgl. die zitierten Arbeiten Fußnote 2, S. 179, Fußnote 3, S. 179, Fußnote 2, S. 186.

Tensorfeld 2. Stufe. Der Tensor $\tau_1 \equiv \frac{1}{2} (\nabla a + a \nabla)$ ist von demselben Charakter wie der Deformationstensor ε der Elastizitätstheorie, da ε sich aus dem Vektorfeld der Verschiebungen in gleicher Weise herleitet, wie τ_1 aus a . Daher wurden schon früher Tensoren dieser Art als Deformatoren bezeichnet und zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen τ_1 und a die Operation Def (lies „Deformation von“) mit Hilfe der Gleichung

$$\text{Def } a \equiv \frac{1}{2} (\nabla a + a \nabla)$$

definiert¹.

Auch Tensoren der Form $\tau_2 \equiv \nabla \times \varphi \times \nabla$ sind in der Elastizitätstheorie nicht neu. So lassen sich bekanntlich die Kompatibilitätsgleichungen von DE ST. VENANT in der Form $\nabla \times \varepsilon \times \nabla = 0$ schreiben (vgl. M. LAGALLY l. c.). In Worten läßt sich diese Gleichung auch so interpretieren: Die Inkompatibilität von ε ist null. Daher werden Tensoren der Form $\nabla \times \varphi \times \nabla$ als Inkompatibilitätstensoren bezeichnet. Zur Behandlung solcher Tensoren wird nun die Operation Ink (lies „Inkompatibilität von“) durch die Gleichung¹

$$\text{Ink } \varphi \equiv \nabla \times \varphi \times \nabla$$

eingeführt. Damit lautet Gl. (1), etwas weniger formal als oben,

$$\tau = \text{Def } a + \text{Ink } \varphi. \quad (1')$$

Diese Formel leistet bei der mathematischen Behandlung symmetrischer Tensorfelder ähnliches wie die bekannte Zerlegungsformel, nach der man ein Vektorfeld in ein Gradienten- und ein Rotorfeld zerlegt, bei der Behandlung von Vektorfeldern. Dies verdankt man den identischen Beziehungen

$$\text{Ink Def} \equiv 0, \quad \text{Div Ink} = 0, \quad (2)$$

die leicht zu verifizieren sind. Dabei ist Div die auf einen Tensor angewandte Operation „Divergenz“¹. Wegen (2) ist φ in (1) nur bis auf einen Deformator bestimmt. Man kann deshalb für die Komponenten von φ noch gewisse Nebenbedingungen vorschreiben, die im folgenden eine große Rolle spielen werden.

Die Wichtigkeit der Zerlegung (1) für die Elastizitätstheorie erkennt man sofort, wenn man die elastischen Differentialgleichungen für die Verzerrungen ε bzw. Spannungen σ anschreibt. Man hat im einfachsten

¹ Die Operatoren Def und Div findet man unter anderem bei FRANK-V. MISES erklärt. Der Operator Ink wurde von H. SCHAEFER l. c. unter dem Namen „symmetrische Rotation“ eingeführt. Zu dieser Bezeichnung konnte ich mich nicht entschließen, da der physikalische Sinn von Ink φ nicht der einer Rotation von φ ist. Eine solche erhält man nur durch Anwendung eines Differentialoperators erster Ordnung. Eine Komponentendarstellung des Inkompatibilitätstensors enthält § 8.

Fall die Kompatibilitätsbedingungen

$$\text{Ink } \varepsilon = 0 \quad (3)$$

und die Gleichgewichtsbedingungen

$$\text{Div } \sigma = 0, \quad (4)$$

wobei noch das HOOKEsche Gesetz

$$\sigma = 2G \left(\varepsilon + \frac{\varepsilon_I I}{m-2} \right), \quad \varepsilon = \frac{1}{2G} \left(\sigma - \frac{\sigma_I I}{m+1} \right) \quad (5)$$

gilt (m = Querkontraktionszahl, G = Schubmodul).

Aus den Gln. (3) bis (5) folgt, etwa auf dem Wege über die BELTRAMI-schen Gleichungen [vgl. (9)], daß σ_I , ε_I harmonisch, die Komponenten von σ und ε biharmonisch sind. Zur Lösung von Randwertproblemen nützt diese Erkenntnis nicht viel, da die Gesamtheit der biharmonischen Spannungs- bzw. Verzerrungstensoren bedeutend größer als die der nach (3) bis (5) zugelassenen Tensoren ist. Daher beginnen wohl alle bekannten Integrationsansätze mit der identischen Befriedigung entweder der Gl. (3) oder der Gl. (4). Hierzu werden stets neue Funktionen eingeführt, die im folgenden als Verzerrungsfunktionen bezeichnet werden, wenn mit ihnen (3) identisch befriedigt wird, dagegen als Spannungsfunktionen, wenn (4) identisch erfüllt wird. Nach (2) hat der Ansatz mit Verzerrungsfunktionen V_i die Form

$$\varepsilon = \text{Def } [f(V_i)],$$

mit Spannungsfunktionen S_i

$$\sigma = \text{Ink } [f(S_i)],$$

wo f irgendeine Funktion oder auch ein Differentialoperator sein kann. Die Verzerrungsfunktionen gehorchen gewissen Differentialgleichungen, deren Erfüllung gleichbedeutend mit derjenigen der Gleichgewichtsbedingungen ist. Entsprechend gibt es Differentialgleichungen für die Spannungsfunktionen, deren Erfüllung diejenige der Kompatibilitätsbedingungen garantiert.

Nach den Definitionen der Verzerrungs- bzw. Spannungsfunktionen können erstere auch Zustände von elastischen Körpern, die Volumenkräften unterliegen, vollkommen beschreiben, nicht hingegen durch Inkompatibilitäten hervorgerufene Spannungszustände. Das Umgekehrte gilt für Spannungsfunktionen. Hierzu ist noch zu bemerken: In einem einfach zusammenhängenden, durch Eigenspannungen beanspruchten Körper sind grundsätzlich die Kompatibilitätsbedingungen nicht erfüllt. Bei der Behandlung solcher Eigenspannungen sind daher die Spannungsfunktionen wohl kaum zu entbehren (vgl. auch §6).

Die wichtigsten Verzerrungsfunktionen sind die Komponenten des Verschiebungsvektors $\mathfrak{s}(\mathbf{r}) = (u, v, w)$, mit Hilfe dessen nach (2) die Gl. (3) durch den Ansatz $\varepsilon = \text{Def } \mathfrak{s}$ identisch befriedigt wird. Zur Klasse der Verzerrungsfunktionen gehören ferner die harmonischen und biharmonischen Verschiebungsfunktionen¹, die zum Teil im folgenden Absatz genannt werden.

Die optimalen Formulierungen des Integrationsproblems der Elastostatik mit Hilfe von Verzerrungsfunktionen sind wohl bereits gefunden. Zusammenfassend läßt sich sagen: Beim zweidimensionalen isotropen Problem (gilt auch bei Achsensymmetrie) gelingt stets die Darstellung des (3) bis (5) gehorchenden Spannungszustandes mit Hilfe einer biharmonischen Funktion (MAGUERRE, LOVE)¹ oder auch mit zwei harmonischen Funktionen (spezialisierte PAPKOVITCH-NEUBER-Funktionen)². Das dreidimensionale Problem läßt sich mit Hilfe einer triharmonischen Funktion³ oder auch mit drei harmonischen Funktionen (BURGATTI⁴, PAPKOVITCH-NEUBER²) vollständig behandeln. Die zuletzt genannte Darstellung hat sich wegen ihrer Symmetrie als besonders günstig erwiesen. Die drei Verzerrungsfunktionen sind hier die Komponenten eines harmonischen Vektors $\mathfrak{b}(\mathbf{r})$ und werden durch

$$\left. \begin{aligned} u &= \mathfrak{b}_x + \partial F / \partial x, & v &= \mathfrak{b}_y + \partial F / \partial y, & w &= \mathfrak{b}_z + \partial F / \partial z \\ F &= -\frac{m/4}{m-1} (x \mathfrak{b}_x + y \mathfrak{b}_y + z \mathfrak{b}_z) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

eingeführt, so daß also der Verzerrungszustand durch

$$\varepsilon = \text{Def} \left(\mathfrak{b} - \frac{m/4}{m-1} \text{grad}(\mathbf{r} \cdot \mathfrak{b}) \right) \quad (6')$$

beschrieben wird. Für σ berechnet man daraus mit (5)

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{G} \sigma &= \nabla \mathfrak{b} + \mathfrak{b} \nabla + \frac{1}{m-1} \nabla \cdot \mathfrak{b} I - \\ &\quad - \frac{m/2}{m-1} \nabla \nabla(\mathbf{r} \cdot \mathfrak{b}) - \frac{m/2}{(m-1)(m-2)} \mathbf{r} \cdot \Delta \mathfrak{b} I. \end{aligned} \right\} \quad (6'')$$

Von vornherein war nun anzunehmen, daß es gelingen würde, mit Hilfe von Spannungsfunktionen zu ähnlich einfachen Ergebnissen zu kommen. Für das zweidimensionale Problem ist diese Annahme seit

¹ BIEZENO-GRAMMEL, Technische Dynamik. Berlin: Springer 1939. Die Autoren benützen den Sammelnamen „Verschiebungsfunktionen“ für Funktionen, aus denen man die Verschiebungskomponenten durch Differentiationen gewinnt.

² PAPKOVITCH, P. F.: C. R. Acad. Sci., Paris **195**, 513, 754, 836 (1932). — NEUBER, H.: Z. angew. Math. u. Mech. **14**, 203 (1934). — Kerbspannungslehre. Berlin: Springer 1937.

³ GEBBIA, M.: Ann. di Math. (III) **10**, 157 (1904).

⁴ Vgl. z.B. MALKIN, I.: Z. angew. Math. u. Mech. **10**, 182 (1930).

langem bestätigt (AIKYSche Spannungsfunktion). Dagegen war es nicht geglückt, das räumliche Integrationsproblem der Elastostatik mit Hilfe von Spannungsfunktionen einfach zu formulieren. SLOBODJANSKI¹ und BLOCH² gelang die Aufstellung eines biharmonischen Tensors von Spannungsfunktionen, dessen Verwendung jedoch entgegensteht, daß sich aus ihm der Spannungstensor erst nach viermaligen Differentiationen ergibt. Ansätze von MAXWELL, MORERA³, BLOCH² führten auf unübersichtliche simultane Differentialgleichungen vierter Ordnung für die Spannungsfunktionen, deren Integration hoffnungslos erschien⁴. Alle diese Ansätze begannen nach (2) mit der identischen Befriedigung von (4) durch

$$\sigma = \text{Ink } \chi. \quad (7)$$

Wie im folgenden gezeigt wird, wird bei geeigneter Wahl der oben genannten Nebenbedingungen für den Tensor der Spannungsfunktionen $\chi(r)$ ⁵ dieser biharmonisch. Als nächster Schritt folgt die Reduktion von sechs auf drei biharmonische Spannungsfunktionen. Diese lassen sich durch drei harmonische Spannungsfunktionen vollständig wiedergeben.

§ 2. Die Differentialgleichungen der Spannungsfunktionen χ (Kompatibilitätsgleichungen)⁶.

Es wird nun die Gesamtheit der durch die Differentialgleichungen

$$\text{Ink } \varepsilon = 0, \quad \text{Div } \sigma = 0 \quad (8)$$

beschriebenen Spannungszustände betrachtet. Die Gleichung $\text{Ink } \varepsilon = 0$, in den Spannungen ausgedrückt, lautet bei $\text{Div } \sigma = 0$ bekanntlich

¹ SLOBODJANSKI, M. G.: Spannungsfunktionen für das räumliche Problem der Elastizitätstheorie. Utsch. sapisski Mosk. Univ. (russ.) **24**, 184 (1938).

² BLOCH, W. I.: Die Spannungsfunktionen in der Elastizitätstheorie. Prikl. Mat. i Mech. (russ.) **14**, 415 (1950). Hier werden weitere Gruppen von drei Spannungsfunktionen angegeben, die durch Spezialisierung von χ in (9) entstehen, aber gegenüber den Ansätzen von MAXWELL und MORERA keine Vorteile zu bieten scheinen.

³ MORERA, G.: Accad. Lincei Rend. Roma, Ser. V **1** (1892). Die Beziehungen zwischen den MAXWELLSchen und MORERASchen Spannungsfunktionen werden in diesem Band von MORERA und BELTRAMI erörtert. Vgl. auch FINZI, B.: Accad. Lincei Rend. Roma, Ser. VI **19**, 578 (1934).

⁴ Diese Differentialgleichungen findet man zum Teil bei LOVE, A. E. H.: A treat. on the math. theory of elast, S. 136. Cambridge 1952.

⁵ Es wäre wünschenswert, für die Spannungsfunktionen χ einen besonderen Namen zu schaffen, da sie offenbar vor den sonstigen Spannungsfunktionen ausgezeichnet sind. Dieser Name sollte sich an die physikalische Bedeutung der Funktionen χ anlehnen, die indessen noch nicht genügend erforscht ist.

⁶ In diesem § sollen auch alle rechts von χ stehenden NABLA-Operatoren auf χ differenzierend wirken.

(BELTRAMI)

$$\Delta \sigma + \frac{m}{m+1} \nabla \nabla \sigma_I = 0. \quad (9)$$

Die Gleichung $\text{Div } \sigma = 0$ wird nun durch den Ansatz

$$\sigma = \text{Ink } \chi = \Delta \chi - \nabla \nabla \cdot \chi - \chi \cdot \nabla \nabla + \nabla \cdot \chi \cdot \nabla I + \nabla \nabla \chi_I - \Delta \chi_I I \quad (10)$$

identisch befriedigt. Man berechnet hieraus leicht

$$\sigma_I = \nabla \cdot \chi \cdot \nabla - \Delta \chi_I.$$

Damit wird aus (9)

$$\left. \begin{aligned} \Delta \Delta \chi - \Delta (\nabla \nabla \cdot \chi + \chi \cdot \nabla \nabla) + \\ + \frac{m}{m+1} \nabla \nabla \nabla \cdot \chi \cdot \nabla + \frac{1}{m+1} \nabla \nabla \Delta \chi_I = 0. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Die notwendigen und hinreichenden Bedingungen dafür, daß χ biharmonisch wird, lauten demnach

$$-\Delta (\nabla \nabla \cdot \chi + \chi \cdot \nabla \nabla) + \frac{m}{m+1} \nabla \nabla \nabla \cdot \chi \cdot \nabla + \frac{1}{m+1} \nabla \nabla \Delta \chi_I = 0. \quad (12)$$

Es fragt sich nun, ob diese Nebenbedingungen für die Komponenten von χ zulässig sind, d.h., ob die Möglichkeit, die Gesamtheit der Spannungszustände σ durch Spannungsfunktionen χ zu erfassen, durch die Nebenbedingungen (12) nicht beeinträchtigt wird. Zur Beantwortung dieser Frage betrachtet man etwa die stärkeren Nebenbedingungen

$$(m+2) \nabla \cdot \chi - \nabla \chi_I = 0, \quad (13)$$

deren Erfüllung zugleich die von (12) garantiert, wie man leicht nachrechnet. Wie jetzt gezeigt wird, sind aber (13) und damit auch (12) zulässige Nebenbedingungen.

Es sei ein beliebiger, vorgegebener Spannungszustand σ durch $\sigma = \text{Ink } \chi'$ beschrieben. Dann ergibt $\text{Ink } (\chi' + \text{Def } a)$ nach (2) denselben Spannungstensor. Nun kann man stets a so bestimmen, daß (13) für

$$\chi = \chi' + \text{Def } a \quad (14)$$

erfüllt ist. Man erhält nämlich aus (13) und (14) für a mit

$$\frac{m+2}{2} \Delta a + \frac{m}{2} \nabla \nabla \cdot a = -(m+2) \nabla \cdot \chi' + \nabla \chi'_I - f(r) \quad (15)$$

Gleichungen vom Typ der inhomogenen Differentialgleichungen für die Verschiebungen. Die rechte Seite ist hier eine bekannte Ortsfunktion, ein partikuläres Integral existiert stets, welches also das gewünschte a liefert. Somit ist die Zulässigkeit der Bedingungen (13) und damit auch von (12) nicht nur für Spannungszustände gemäß (8), sondern wegen

der Willkür von f in (15) sogar für die in §6 betrachteten allgemeineren Spannungszustände bewiesen.

Das Ergebnis der bisherigen Rechnung ist also: Mit der Gesamtheit der Tensoren χ , welche die Nebenbedingungen (12) erfüllen, kann man jeden (8) gehorchenden Spannungszustand durch (10) beschreiben. Alle diese Tensoren sind biharmonisch.

§ 3. Reduktion von sechs auf drei biharmonische Spannungsfunktionen.

Offenbar beschreiben alle biharmonischen Tensoren χ , die sich nur um einen biharmonischen Deformator unterscheiden, den gleichen Spannungszustand. Sie alle erfüllen (12). Durch zusätzliche Bedingungen läßt sich die Vielfalt dieser Tensoren weiter einschränken. Es wird jetzt gezeigt, daß zu (12) als zusätzliche Bedingung unter anderem die Forderungen

$$\chi_{xx} = \chi_{yy} = \chi_{zz} = 0 \quad (16)$$

gestellt werden können. Es sei wieder σ durch $\text{Ink } \chi'$ gegeben, $\Delta\Delta\chi' = 0$. Dann ist auch $\sigma = \text{Ink } (\chi' + \text{Def } a)$, und die Frage ist, ob man a so bestimmen kann, daß

$$\frac{\partial a_x}{\partial x} = -\chi'_{xx}, \quad \frac{\partial a_y}{\partial y} = -\chi'_{yy}, \quad \frac{\partial a_z}{\partial z} = -\chi'_{zz}, \quad (17)$$

wenn $a = (a_x, a_y, a_z)$, wobei gleichzeitig $\text{Def } a$ biharmonisch sein soll. Es wäre dann in der Tat für $\chi = \chi' + \text{Def } a$ (16) erfüllt, und χ biharmonisch. Aus (17) erhält man

$$a_x = -\int \chi'_{xx} dx + A(y, z), \quad (18)$$

entsprechend a_y, a_z . $A(y, z)$ ist zunächst willkürlich. Ferner folgt aus (17) und (18), da $\chi_{xx}, \chi_{yy}, \chi_{zz}$ biharmonisch sind,

$$\Delta\Delta \int \chi'_{xx} dx = a(y, z), \quad (19)$$

wo $a(y, z)$ eine gegebene Funktion ist. Wendet man $\Delta\Delta$ auf (18) an, so ergibt sich mit (19)

$$\Delta\Delta a_x = -a(y, z) + \Delta\Delta A(y, z),$$

wo man A immer so bestimmen kann, daß a_x biharmonisch wird. Entsprechende Gleichungen gelten für a_y, a_z .

Das heißt aber: Man kann immer zu einem gegebenen biharmonischen χ' einen biharmonischen Vektor a so bestimmen, daß für $\chi = \chi' + \text{Def } a$ (16) gilt, wobei $\Delta\Delta\chi = 0$. Mit anderen Worten: Man darf für die Komponenten des MORERASchen Spannungsfunktionstensors

$$\begin{pmatrix} 0 & \chi_{xy} & \chi_{zx} \\ \chi_{xy} & 0 & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{yz} & 0 \end{pmatrix}$$

zusätzlich die Nebenbedingungen (12) stellen, wodurch χ_{xy} , χ_{yz} , χ_{zx} biharmonisch werden.

In analoger Weise läßt sich der Beweis für den MAXWELLSchen Tensor

$$\begin{pmatrix} \chi_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zz} \end{pmatrix}$$

führen. Doch sei das Ergebnis, daß χ_{xx} , χ_{yy} , χ_{zz} biharmonisch werden, noch auf einem direkteren Wege gezeigt. Bekanntlich lautet der MAXWELLSche Ansatz

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= -\frac{\partial^2 \chi_{yy}}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 \chi_{zz}}{\partial y^2}, & \sigma_{yy} &= -\frac{\partial^2 \chi_{zz}}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \chi_{xx}}{\partial z^2}, \\ \sigma_{zz} &= -\frac{\partial^2 \chi_{xx}}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \chi_{yy}}{\partial x^2} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

$$\sigma_{xy} = \frac{\partial^2 \chi_{zz}}{\partial x \partial y}, \quad \sigma_{yz} = \frac{\partial^2 \chi_{xx}}{\partial y \partial z}, \quad \sigma_{zx} = \frac{\partial^2 \chi_{yy}}{\partial z \partial x}. \quad (21)$$

Es ergibt sich aus (21) leicht, daß der MAXWELLSche Ansatz für

$$\left. \begin{aligned} \psi_{xx} &= \chi_{xx} + A(x, y) + B(z, x), & \psi_{yy} &= \chi_{yy} + C(y, z) + D(x, y), \\ \psi_{zz} &= \chi_{zz} + E(z, x) + F(y, z) \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

auf die gleichen Spannungen führt, wenn man die sonst willkürlichen Funktionen $A(x, y)$ usw. nach (20) den Bedingungen

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 B}{\partial z^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 D}{\partial x^2} = 0 \quad (23)$$

unterwirft. Da die Komponenten von σ biharmonisch sind, hat man wegen (21) zunächst¹

$$\left. \begin{aligned} \Delta \Delta \chi_{xx} &= a(x, y) + b(z, x), & \Delta \Delta \chi_{yy} &= c(y, z) + d(x, y), \\ \Delta \Delta \chi_{zz} &= e(z, x) + f(y, z) \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

als Differentialgleichungen für die Spannungsfunktionen χ_{xx} , χ_{yy} , χ_{zz} . Aus (20) folgt damit leicht, daß die sonst nicht bekannten Funktionen $a(x, y)$ usw. die Bedingungen

$$\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 e}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 b}{\partial z^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 a}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 d}{\partial x^2} = 0 \quad (25)$$

befriedigen müssen. Einsetzen von (22) in (24) ergibt

$$\begin{aligned} \Delta \Delta \psi_{xx} &= \Delta \Delta A(x, y) + \Delta \Delta B(z, x) + a(x, y) + b(z, x) \\ \Delta \Delta \psi_{yy} &= \Delta \Delta C(y, z) + \Delta \Delta D(x, y) + c(y, z) + d(x, y) \\ \Delta \Delta \psi_{zz} &= \Delta \Delta E(z, x) + \Delta \Delta F(y, z) + e(z, x) + f(y, z). \end{aligned}$$

¹ Man denke auf (20) und (21) $\Delta \Delta$ angewandt.

Wegen der gleichen Form der Bedingungen (23) und (25) kann man A, B usw. stets so bestimmt denken, daß $\psi_{xx}, \psi_{yy}, \psi_{zz}$ biharmonisch werden. Da der MAXWELLSche Ansatz für ψ und χ die gleichen Spannungen liefert, kann man das Ergebnis der Rechnung auch so ausdrücken:

Alle (8) gehorchenden Spannungszustände lassen sich mit Hilfe von drei biharmonischen Spannungsfunktionen der MAXWELLSchen Art nach (20) und (21) beschreiben.

*§ 4. Reduktion von drei biharmonischen
auf drei harmonische Spannungsfunktionen.*

Ausgangspunkt für die weiteren Vereinfachungen sind die biharmonischen MAXWELLSchen Spannungsfunktionen. Man kann die letzte Rechnung für die MAXWELLSchen Funktionen noch einmal wiederholen, indem man anstatt der Gleichung $\Delta\Delta\sigma=0$ die Gl. (9) verwendet. In genau der gleichen Weise wie oben erhält man

$$\Delta\chi_{xx} + \frac{m}{m+1}\sigma_I = 0, \quad \Delta\chi_{yy} + \frac{m}{m+1}\sigma_I = 0, \quad \Delta\chi_{zz} + \frac{m}{m+1}\sigma_I = 0, \quad (26)$$

$$\sigma_I = -\Delta\chi_I + \frac{\partial^2\chi_{xx}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\chi_{yy}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\chi_{zz}}{\partial z^2}. \quad (27)$$

Nimmt man für den Augenblick σ_I als bekannt an, so erhält man für die Spannungsfunktionen χ die allgemeine Darstellung

$$\chi_{xx} = \psi_{xx} + \text{partikuläres Integral von (26)}$$

$$\chi_{yy} = \psi_{yy} + \text{partikuläres Integral von (26)}$$

$$\chi_{zz} = \psi_{zz} + \text{partikuläres Integral von (26)},$$

wo die Spannungsfunktionen $\psi_{xx}, \psi_{yy}, \psi_{zz}$ harmonisch sind. Da $\chi_{xx}, \chi_{yy}, \chi_{zz}$ andererseits biharmonisch sind, liegt für die partikulären Integrale ein Ansatz der Form $x\varphi_{xx} + y\varphi_{yy} + z\varphi_{zz}$ mit harmonischen Funktionen φ nahe. Danach findet man leicht, daß (26) und (27) durch

$$\left. \begin{aligned} \chi_{xx} &= \psi_{xx} + H, & \chi_{yy} &= \psi_{yy} + H, & \chi_{zz} &= \psi_{zz} + H \\ H &= \frac{m/2}{m-1} \left(x \frac{\partial\psi_{xx}}{\partial x} + y \frac{\partial\psi_{yy}}{\partial y} + z \frac{\partial\psi_{zz}}{\partial z} \right) \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

befriedigt werden. Mit (28) sind die biharmonischen MAXWELLSchen Spannungsfunktionen auf drei harmonische Spannungsfunktionen zurückgeführt. Zusammenfassend läßt sich also der Spannungszustand des elastischen Körpers durch

$$\sigma = \text{Ink} \left(\psi + \frac{m/2}{m-1} \mathbf{r} \nabla \cdot \psi \mathbf{I} \right) \quad (29)$$

beschreiben, wo ψ der harmonische Tensor

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \psi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \psi_{zz} \end{pmatrix}$$

ist. Hiermit ist eine Darstellung des Spannungszustandes mittels Spannungsfunktionen gefunden, die der PÄPKOVITCH-NEUBERSchen Darstellung (6') des Verzerrungszustandes mittels Verzerrungsfunktionen an Einfachheit nahekann, wie der Vergleich von (28) mit (6) zeigt.

Durch Einsetzen von (29) in (9) zeigt man, daß durch den Ansatz (29) auch mit einem beliebigen harmonischen Tensor ψ die Gl. (8) erfüllt sind. Mit Hilfe von (10) entwickelt lautet (29), wenn noch $\psi_I = 0$ gesetzt wird,

$$\sigma = -\nabla \nabla \cdot \psi - \psi \cdot \nabla \nabla - \frac{1}{m-1} \nabla \cdot (\nabla \cdot \psi) I + \frac{m/2}{m-1} \nabla \nabla \cdot (\nabla \cdot \psi) + \Delta \psi, \quad (30)$$

welche Gleichungen ja die Gleichgewichtsbedingungen identisch befriedigen. Ersetzt man in (30) nun $\Delta \psi$ durch $\frac{m/2}{(m-1)(m-2)} \nabla \cdot \Delta \nabla \cdot \psi I$, so erhält man für σ einen Ausdruck, der zwar nicht mehr die Gleichgewichtsbedingungen, dafür aber die Kompatibilitätsbedingungen identisch erfüllt. Da bei Abwesenheit von Volumenkräften und Inkompatibilitäten $\Delta \psi = 0$ gesetzt wird, kommen praktisch beide Ansätze auf das gleiche hinaus. In diesem besonderen Fall werden also diese speziellen Verzerrungs- und Spannungsfunktionen gleich. Man bemerkt noch, daß bei dem zweiten Ansatz ψ nur in der Verbindung $\nabla \cdot \psi$ vorkommt, was einem Vektor $-G\mathfrak{b}$ gleichgesetzt werden kann. Man erhält so genau den PÄPKOVITCH-NEUBERSchen Ansatz (6'') mit Verzerrungsfunktionen. Eine Interpretation dieser Funktionen als Spannungsfunktionen ist offenbar niemals möglich¹.

§ 5. Die Randbedingungen.

Nach den bisherigen Betrachtungen läßt sich sagen: Hat man irgendwelche biharmonischen Spannungsfunktionen χ gefunden, mit denen die Randbedingungen erfüllt werden, so erhält man aus diesen Spannungsfunktionen den richtigen Spannungstensor. Auf die Nebenbedingungen (12) braucht man bei der ganzen Rechnung nicht zu achten.

In der Mehrzahl der Fälle wird man für die Spannungsfunktionen eine Entwicklung nach harmonischen Funktionen oder auch einen Integralansatz nach Art des FOURIERSchen machen. In diesen Fällen

¹ Durch ganz andere Überlegungen kam H. SCHAEFER l. c. auf dem Umwege über den Tensor der Spannungsfunktionen zu den PÄPKOVITCH-NEUBERSchen Funktionen.

erübrigt sich die Berechnung von ψ oder $\partial\psi/\partial n$ auf dem Rand, etwa aus den vorgeschriebenen Werten der Randkräfte $\mathfrak{A}(\mathbf{r})$. Es genügt, mit den durch die Randbedingungen

$$\mathfrak{n} \cdot \text{Ink } \chi = \mathfrak{A}$$

vorgegebenen Ableitungen von χ bzw. ψ auf dem Rand zu rechnen.

Bei der AIRYSchen Spannungsfunktion F gelingt die Bestimmung der Randwerte von F und $\partial F/\partial n$ durch unbestimmte Integrationen längs der Randlinie. Es ist sehr wahrscheinlich, daß entsprechend die Bestimmung der Randwerte von χ , $\partial\chi/\partial n$, ψ , $\partial\psi/\partial n$ durch unbestimmte Integrationen in der Randfläche gelingt. Für Randflächen, die Teile von cartesischen Koordinatenflächen sind, findet man die betreffenden Integrationen für die MAXWELLSchen Funktionen fast unmittelbar. Diese Andeutungen mögen vorerst genügen.

§ 6. Die Spannungsfunktionen

bei Mitwirkung von Volumenkräften oder Inkompatibilitäten.

Die Bestimmung der Spannungen, die gleichzeitig durch Volumen- und Randkräfte hervorgerufen werden, läßt sich bekanntlich immer in eine Summationsaufgabe und ein Randwertproblem zerlegen. Letzteres kann wie oben erledigt werden. Die Frage ist, ob sich die Summationsaufgabe, nämlich das zu den Volumenkräften gehörige partikuläre Integral zu bestimmen, mit Hilfe von Spannungsfunktionen erledigen läßt. Im Falle, daß die Volumenkräfte ein Potential haben, ist das zwar prinzipiell möglich, jedoch erscheint die Methode im Vergleich zu der sonst gebräuchlichen sehr künstlich, sie wird daher wohl keine Bedeutung erlangen. Bei Anwesenheit allgemeinerer Volumenkräfte lassen sich Spannungsfunktionen überhaupt nicht mehr definieren.

Diese Schwierigkeiten gibt es bei Auftreten von Inkompatibilitäten nicht. Man befriedigt hier wieder (4) durch den Ansatz (7), mit dem man dann in die erweiterten Kompatibilitätsgleichungen $\text{Ink } \varepsilon = \eta$ eingeht. Die physikalische Bedeutung des Inkompatibilitätstensors $\eta_I(\mathbf{r})$ ist, wie diejenige des Spannungsfunktionstensors, noch nicht genügend aufgeklärt. Die nicht schwierige Rechnung ergibt, falls man χ den Bedingungen (12) unterwirft,

$$\Delta \Delta \chi = 2G \left(\eta + \frac{1}{m-1} \eta_I I \right). \quad (31)$$

Eine Reduktion auf drei Spannungsfunktionen ist jetzt nicht mehr möglich. Die entsprechende Reduktion in § 3 hatte ja zur Grundlage, daß χ' von vornherein biharmonisch war, was jetzt nicht mehr zutrifft. Die η zuzuschreibenden Spannungen (Eigenspannungen) gibt das partikuläre Integral

$$\chi(\mathbf{r}) = \frac{G}{4\pi} \iiint \left| \mathbf{r} - \mathbf{r}' \right| \eta_I(\mathbf{r}') + \frac{1}{m-1} \eta_I(\mathbf{r}') I \, d\tau', \quad (32)$$

wo über das Volumen des elastischen Mediums integriert wird. Damit ist die Lösung der Summationsaufgabe gefunden. Das Randwertproblem kann etwa nach § 4 gelöst werden. Addiert man die sich daraus ergebenden MAXWELLSchen Spannungsfunktionen zu den partikulären Integralen (32), so erhält man den resultierenden Spannungsfunktionstensor und damit den Spannungszustand.

Man kann zeigen, daß die elastische Energie eines durch Eigenspannungen beanspruchten, unendlich ausgedehnten Mediums M durch¹

$$\frac{1}{2} \iiint_M \chi \cdot \cdot \eta \, d\tau \quad (33)$$

gegeben ist, wobei der Zusammenhang zwischen χ und η durch (32) vermittelt wird². (33) unterstreicht noch einmal die enge Kopplung von Spannungsfunktionen und Inkompatibilitäten. Daher liegt die Vermutung nahe, daß gerade die Spannungsfunktionen eine wirksame Behandlung von Eigenspannungsproblemen ermöglichen werden, wie schon in § 1 angedeutet wurde.

§ 7. Verallgemeinerung auf anisotrope Medien.

In der Rechnung am Schluß des § 4 läßt sich die Annahme biharmonischer Spannungskomponenten durch ein Gesetz der Form

$$f\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) \sigma = 0 \quad (34)$$

ersetzen, wobei f nur der Einschränkung unterliegen soll, daß die Differentiationen f mit $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$, $\partial/\partial z$ vertauschbar sind. Es ergibt sich dann wie oben, daß der Spannungsfunktionstensor³ χ den Gleichungen

$$f\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) \chi = 0 \quad (35)$$

genügt. Für jeden Kristall gelten nun Gl. (34), wobei f ein skalarer, linearer, von 6. Ordnung homogener Differentialoperator und für jedes Kristallsystem charakteristisch ist⁴. Die Gln. (35) können vielleicht als

¹ Ausgangspunkt zur Ableitung dieser Formel ist der Energieausdruck $\frac{1}{2} \iiint \sigma \cdot \cdot \varepsilon \, d\tau$, in den $\sigma = \text{Ink } \chi$ und nach zweimaliger partieller Integration $\text{Ink } \varepsilon = \eta$ eingeführt wird.

² Zu dem engen Zusammenhang zwischen diesen Größen vgl. auch SCHAEFER, H.: Z. angew. Math. u. Mech. **33**, 356 (1953). Hier wurde das Problem der Spannungsfunktionen in Analogie zur Potentialtheorie behandelt und insbesondere versucht, durch kovariante Stellung der Nebenbedingungen günstige Integrationsverhältnisse zu finden. Die Möglichkeit, mit biharmonischen Spannungsfunktionen auszukommen, wurde nicht erkannt.

³ Zunächst der MAXWELLSche, dann aber wie früher auch der allgemeinere Tensor χ . Die an die Stelle von (12) tretenden Nebenbedingungen sind noch nicht bekannt.

⁴ Über den Operator f vgl. z.B. KRÖNER, E.: Z. Physik **136**, 402 (1953).

Grundlage dazu dienen, den Zusammenhang (32) zwischen χ und η auf den Fall anisotroper Medien zu verallgemeinern.

§ 8. Der Inkompatibilitätstensor in Komponentendarstellung.

Zum Schluß seien die Komponenten des Inkompatibilitätstensors

$$\sigma = \text{Ink } \chi$$

im cartesischen und krummlinigen Orthogonalkoordinaten angegeben. Es ist

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= -\frac{\partial^2 \chi_{yy}}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \chi_{zz}}{\partial y^2} + 2 \frac{\partial^2 \chi_{yz}}{\partial y \partial z} \\ \sigma_{yy} &= -\frac{\partial^2 \chi_{zz}}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \chi_{xx}}{\partial z^2} + 2 \frac{\partial^2 \chi_{zx}}{\partial z \partial x} \\ \sigma_{zz} &= -\frac{\partial^2 \chi_{xx}}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \chi_{yy}}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 \chi_{xy}}{\partial x \partial y} \\ \sigma_{yx} &= -\frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\partial \chi_{yz}}{\partial x} + \frac{\partial \chi_{zx}}{\partial y} + \frac{\partial \chi_{xy}}{\partial z} \right) + \frac{\partial^2 \chi_{xx}}{\partial y \partial z} \\ \sigma_{zx} &= -\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \chi_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \chi_{xy}}{\partial z} + \frac{\partial \chi_{xz}}{\partial x} \right) + \frac{\partial^2 \chi_{yy}}{\partial z \partial x} \\ \sigma_{xy} &= -\frac{\partial}{\partial z} \left(-\frac{\partial \chi_{xy}}{\partial z} + \frac{\partial \chi_{yz}}{\partial x} + \frac{\partial \chi_{zx}}{\partial y} \right) + \frac{\partial^2 \chi_{zz}}{\partial x \partial y}.\end{aligned}$$

Für krummlinige Orthogonalkoordinaten gilt¹

$$\begin{aligned}\sigma^{ij} &= -\varepsilon^{ilm} \varepsilon^{jrs} \{ \chi_{r,ms} - (\Gamma_{rm}^p)_{,s} \chi_{lp} - \Gamma_{rm}^p \chi_{lp,s} - \Gamma_{sl}^t \chi_{tr,m} + \Gamma_{sl}^t \Gamma_{mt}^p \chi_{pr} + \\ &\quad - \Gamma_{sl}^t \Gamma_{rm}^p \chi_{tr} - \Gamma_{rm}^t \chi_{tr,s} + \Gamma_{rm}^t \Gamma_{sl}^p \chi_{tr} + \Gamma_{rm}^t \Gamma_{sl}^p \chi_{lp} \},\end{aligned}$$

wo die Größen $\Gamma_{\alpha\beta}^\gamma$ die CHRISTOFFELschen Dreiindizesymbole, $\varepsilon^{\alpha\beta\gamma}$ die Komponenten des antisymmetrischen LEVI-CIVITA-Tensors sind. Differentiationen sind in üblicher Weise durch Komma angedeutet.

Anhang.

Beweis der Zerlegungsformel (I).

Man geht hierzu etwa von der bekannten Darstellung eines symmetrischen Tensorfeldes τ durch drei Vektorfelder t_ν

$$\tau = t_1 i + t_2 j + t_3 k$$

aus, wo t_1 der Vektor mit den cartesischen Komponenten τ_{xx} , τ_{yx} , τ_{zx} ist, entsprechend t_2 , t_3 . Ist z.B. τ der Spannungstensor, so sind die t_ν die bekannten Spannungsvektoren. Man zerlegt nun die Vektorfelder t_ν

¹ Diese Formel stammt wohl von M. BRDIČKA. Sie stellt das wesentliche Ergebnis seiner Arbeit „Die Kompat. Gleichungen und Spannungsfunktionen in Tensorform“ [Czechoslov. J. physics (russ.) **3**, 36 (1953)] dar.

in ihre Gradienten- und Rotorfelder:

$$t_1 = \nabla a_1 + \nabla \times b_1, \quad t_2 = \nabla a_2 + \nabla \times b_2, \quad t_3 = \nabla a_3 + \nabla \times b_3.$$

Dabei sind die Vektoren b nur je bis auf einen Gradienten bestimmt. So erhält man für τ

$$\tau = \nabla (a_1 i + a_2 j + a_3 k) + \nabla \times (b_1 i + b_2 j + b_3 k)$$

und wenn man die Klammerausdrücke gleich einem Vektor a bzw. einem nicht symmetrischen Tensor 2. Stufe β setzt,

$$\tau = \nabla a + \nabla \times \beta. \quad (a)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung stellt einen symmetrischen Tensor dar. Hier muß man von $\nabla \times \beta$ einen Anteil $a \nabla$ abspalten können, der ∇a zu einem symmetrischen Tensor ergänzt; denn ∇a kann im allgemeinen nicht symmetrisch sein, da man zwischen den Komponenten von a keine Bedingungen vorschreiben kann, ohne die Allgemeinheit der Darstellung (a) einzuschränken. Es bleibt also

$$\tau = \nabla a + a \nabla + \nabla \times \gamma, \quad (b)$$

wo $\nabla \times \gamma$ nun ein symmetrischer Tensor ist. Durch die Forderung der Symmetrie von $\nabla \times \gamma$ wird, wie man durch Nachrechnen bestätigt, für γ $(\gamma - \gamma_I I) \cdot \nabla = 0$ vorgeschrieben, woraus sich $\gamma - \gamma_I I = \delta \times \nabla$ ergibt. Danach ist $-2\gamma_I = (\delta \times \nabla)_I$, $\gamma = \delta \times \nabla - \frac{1}{2}(\delta \times \nabla)_I I$ und

$$\nabla \times \gamma = \nabla \times \delta \times \nabla - \frac{1}{2} \nabla \times I (\delta \times \nabla)_I.$$

Zerlegt man δ in symmetrischen Teil δ^s und antisymmetrischen δ^a , so erhält man

$$\nabla \times \gamma = \nabla \times \delta^s \times \nabla, \quad (c)$$

da $(\delta^s \times \nabla)_I = 0$ und die zwei Anteile von δ^a sich aufheben, wie man mit Hilfe der Formeln $\delta^a = \vec{\delta}^a \times I$, $(\delta^a \times \nabla)_I = -2 \nabla \cdot \vec{\delta}^a$, $\vec{\delta}^a \times I \times \nabla = \nabla \vec{\delta}^a - \nabla \cdot \vec{\delta}^a I$ leicht zeigt. Dabei ist $\vec{\delta}^a$ der Vektor mit den Komponenten $-\delta_{yz}^a, -\delta_{zx}^a, -\delta_{xy}^a$. Mit (b) und (c) ist Gl. (1) bewiesen.

Für freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit danke ich den Herren Professor U. DEHLINGER und Dr. A. SEEGER. Auch Herrn Professor M. v. LAUE gebührt mein Dank für eine Anregung, die mich veranlaßte, den Anhang neu in die Arbeit aufzunehmen und den § 1 übersichtlicher zu gestalten.

Stuttgart, Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule und Max-Planck-Institut für Metallforschung.

Der Einfluß von Sekundärelektronen auf die Zündung von Hochfrequenzentladungen.

Von

F. KOSSEL und K. KREBS*.

Mit 5 Figuren im Text.

(Eingegangen am 4. Juni 1954.)

Es wird gezeigt, daß die Zündspannung einer Hochfrequenzentladung unter Umständen ganz wesentlich durch den Einsatz einer Pendelvervielfachung von Sekundärelektronen bestimmt wird, wobei der Einsatz dieses Vervielfachungsprozesses von der Gasart und in sehr weiten Grenzen vom Druck unabhängig ist. Die bereits früher beobachtete und bisher nicht erklärte Zündspannungserniedrigung in Hochfrequenzentladungen unter dem Einfluß eines statischen Magnetfeldes läßt sich mit einem solchen Vervielfachungsprozeß gut deuten.

Bei Untersuchungen über die Zündspannung („break down potential“) in gasgefüllten Zentimeterwellen-Hohlleitungen hat POSIN [1] die Beobachtung gemacht, daß die Zündspannung um 20% und mehr erniedrigt wird, wenn parallel zur elektrischen Feldrichtung ein permanentes Magnetfeld wirkt; stehen elektrisches und magnetisches Feld senkrecht zueinander, so tritt diese Erniedrigung der Zündspannung nicht auf. — Von den verschiedenen Deutungsversuchen des Verfassers scheint der einleuchtendste zunächst der zu sein, nach dem die Zündspannungserniedrigung durch „das Anwachsen der Gasleitfähigkeit in folge LARMOR-Präzessionsresonanz“ verursacht sei (womit offenbar die Resonanz der Umlauffrequenz der Elektronen im Magnetfeld mit der Frequenz des elektrischen Feldes gemeint ist). Es ist dies eine Erscheinung, die aus der Ionosphärenforschung seit längerem bekannt ist und erstmalig von J. LARMOR [2] theoretisch behandelt wurde.

Diese Deutung steht allerdings im Widerspruch zu der Feststellung, daß bei zueinander senkrechter Lage von magnetischem und elektrischem Feld keine Zündspannungserniedrigung eintritt. Gerade dann sollte nämlich nach der Theorie dieser Effekt (der auf einem resonanzartigen Anwachsen der Elektronengeschwindigkeiten beruht und bekanntlich beim Zyklotron technische Anwendung findet) besonders ausgeprägt sein.

Im folgenden sei dies kurz begründet: Ein Elektron mit der Anfangsgeschwindigkeit $\dot{\mathbf{r}}_0 = (\dot{x}_0, \dot{y}_0, \dot{z}_0)$, auf das ein statisches Magnetfeld \mathfrak{H} und ein elektrisches Wechselfeld $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 \sin \omega t$ wirkt, gehorcht der Bewegungsgleichung

$$e [\dot{\mathbf{r}} \times \mathfrak{H}] + e \mathfrak{E} = m \ddot{\mathbf{r}}. \quad (1)$$

* Erstgenannter möchte auch an dieser Stelle dem Battelle-Memorial Institut, Frankfurt a.M., für ein einjähriges Stipendium seinen Dank aussprechen.

Beindet sich das Elektron zur Zeit $t=0$ im Koordinatenanfangspunkt des (kartesischen) Koordinatensystems (x, y, z) , wirkt ferner das Magnetfeld nur in z -Richtung, liegt \mathfrak{E} in der $x-z$ -Ebene, was ohne Beschränkung der Allgemeingültigkeit zulässig ist, dagegen $\dot{\mathbf{r}}_0$ beliebig, so erhält man aus Gl. (1) für die Geschwindigkeitskomponenten des Elektrons:

$$\left. \begin{aligned} \dot{x} &= \dot{x}_0 \cos \Omega t + \dot{y}_0 \sin \Omega t + \frac{e}{m} E_x \frac{\omega}{\omega^2 - \Omega^2} (\cos \Omega t - \cos \omega t) \\ \dot{y} &= \dot{y}_0 \cos \Omega t - \dot{x}_0 \sin \Omega t - \frac{e}{m} E_x \frac{1}{\omega^2 - \Omega^2} (\omega \sin \Omega t - \Omega \sin \omega t) \\ \dot{z} &= \dot{z}_0 + \frac{e}{m} \frac{E_z}{\omega} (1 - \cos \omega t) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

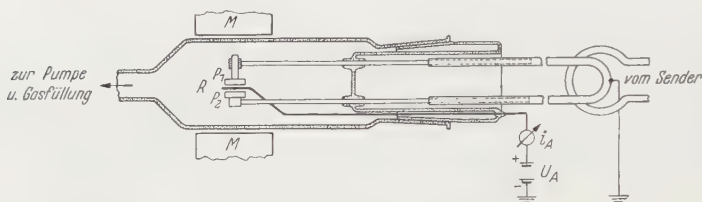


Fig. 1. Meßanordnung (schematisch).

$\Omega = e H_z / m$ bedeutet dabei die Umlaufkreisfrequenz des Elektrons im Magnetfeld¹. Für den Resonanzfall ($\omega \rightarrow \Omega$) erhält man als Grenzwert:

$$\left. \begin{aligned} \dot{x} &= \dot{x}_0 \cos \Omega t + \dot{y}_0 \sin \Omega t + \frac{e}{2m} E_x t \sin \Omega t \\ \dot{y} &= \dot{y}_0 \cos \Omega t - \dot{x}_0 \sin \Omega t + \frac{e}{2m} E_x \left(t \cos \Omega t - \frac{1}{\Omega} \sin \Omega t \right) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Man liest daraus ab: Für genügend lange Zeit (wie die Durchrechnung eines praktischen Falles ergibt, ist diese Zeit größenordnungsmäßig nur einige Periodendauern) ist die Elektronengeschwindigkeit nur durch die mit dem Faktor t versehenen Glieder bestimmt, so daß dann die Elektronenenergie

$$\frac{m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2)}{2} \approx \frac{e^2 E_x^2 t^2}{8m} \quad (4)$$

stetig bis zu (im Idealfall) beliebig hohen Werten ansteigen kann. Dadurch wird die Vorionisierung im Gasraum vergrößert und somit die Zündwahrscheinlichkeit erhöht. Bei einem dem elektrischen Feld parallelen Magnetfeld ($E_x = E_y = 0$, $E = E_z$) tritt jedoch dieser Resonanzeffekt nicht auf.

Den experimentellen Befund von POSIN mit dieser „Umlaufresonanz“ zu erklären, scheint somit nicht widerspruchslös möglich zu sein. Wir möchten mit einigen, im folgenden beschriebenen Versuchen einen Beitrag zur Klärung dieser Frage leisten.

Mit der in Fig. 1 dargestellten Apparatur wurde zunächst die oben erwähnte, durch Umlaufresonanz bewirkte Zündspannungserniedrigung gemessen. Zwei in einem evakuierbaren Raum befindliche Platten

¹ Diese Umlauffrequenz ist nicht mit der „LARMOR-Frequenz“ zu verwechseln, die um den Faktor 2 kleiner ist.

(Aluminium, Durchmesser 5 mm, Abstand 1,4 mm) bilden das Ende einer abstimmbaren LECHER-Leitung, deren anderes Ende an einen mit einer RD12 La betriebenen Dezimeterwellensender angekoppelt ist. Dicht über der einen Platte (P_2) befindet sich eine weitere ringförmige Elektrode, die in weiter unten beschriebenen Messungen verwendet wird. Der Sender liefert bei etwa 23 cm eine Schwingleistung von etwa 12 W. Mit dem Elektromagneten M können Felder bis zu 1000 G erzeugt werden. Die Hochfrequenzspannung wird in unmittelbarer Plattennähe (in einem Relativmaß) durch eine lose angekoppelte Germaniumdiode gemessen. Die Anzeige war wegen des geringen Instrumentenwiderstandes quadratisch¹.

Die Hochfrequenzspannung an den Platten wurde durch Regeln des Senders gesteigert, bis die Zündung einsetzte, die außer durch intensive Leuchterscheinungen auch durch den Zusammenbruch der Hochfrequenzspannung gekennzeichnet war. Ihr unmittelbar vorher abgelesener Wert wurde als relative Zündspannung registriert. Als Beispiel zeigt Fig. 2 eine Messung in Argon von $4,5 \cdot 10^{-2}$ Torr und mit einer Wellenlänge von $\lambda = 23,45$ cm, bei Magnetfeldern von 0 bis 1000 G. Die Magnetfeldstärken wurden ballistisch durch Verwendung einer kleinen Spule von 20 cm² Windungsfläche gemessen.

Die Kurve a in Fig. 2 verbindet die Meßpunkte, bei denen das Magnetfeld senkrecht zum elektrischen Feld stand. Ihr Minimum bei $H_r = 450$ G ergibt eine Zündspannungserniedrigung auf 40% des Wertes ohne Magnetfeld. Berechnet man aus der Resonanzfeldstärke H_r die Umlauffrequenz zu $\nu_u = \Omega/2\pi = eH_r/2\pi m$, so erhält man $\nu_u = 1,25 \cdot 10^9$ Hz in guter Übereinstimmung mit der Senderfrequenz $\nu_s = 1,27 \cdot 10^9$ Hz. Die Kurve b in Fig. 2 gibt Messungen wieder, bei denen das Magnetfeld parallel dem elektrischen Feld war. Auch hier tritt — entgegen dem eigentlichen Inhalt der Gl. (2) — eine, wenn auch geringere, resonanzartige Zündspannungserniedrigung ein. Dies liegt daran, daß wegen der

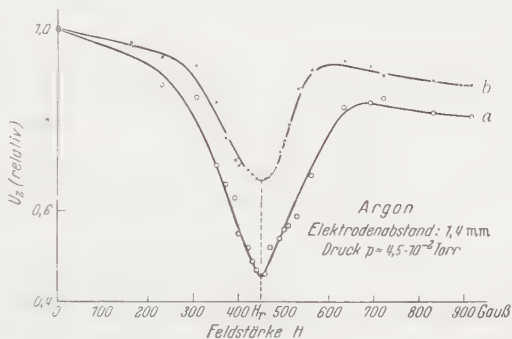


Fig. 2. Zündspannungserniedrigung durch Umlaufresonanz (Zyklotroneffekt).

Die Kurve a in Fig. 2 verbindet die Meßpunkte, bei denen das Magnetfeld senkrecht zum elektrischen Feld stand. Ihr Minimum bei $H_r = 450$ G ergibt eine Zündspannungserniedrigung auf 40% des Wertes ohne Magnetfeld. Berechnet man aus der Resonanzfeldstärke H_r die Umlauffrequenz zu $\nu_u = \Omega/2\pi = eH_r/2\pi m$, so erhält man $\nu_u = 1,25 \cdot 10^9$ Hz in guter Übereinstimmung mit der Senderfrequenz $\nu_s = 1,27 \cdot 10^9$ Hz. Die Kurve b in Fig. 2 gibt Messungen wieder, bei denen das Magnetfeld parallel dem elektrischen Feld war. Auch hier tritt — entgegen dem eigentlichen Inhalt der Gl. (2) — eine, wenn auch geringere, resonanzartige Zündspannungserniedrigung ein. Dies liegt daran, daß wegen der

¹ Dies wurde geprüft, indem die Abhängigkeit des Instrumentenausschlages von der Drehung eines kleinen Dipols (mit der Germaniumdiode als Gleichrichter) in dem Feld einer ebenen Welle beobachtet wurde. Die induzierte Spannung nimmt dann mit dem Cosinus des Winkels zwischen Dipol und elektrischem Feldvektor ab.

unvermeidlichen Inhomogenität des elektrischen Feldes an den Plattenrändern die Bedingung der Parallelität von magnetischem und elektrischem Feld nicht vollkommen erfüllt war.

Eine zusätzliche Bestätigung dafür, daß diese Zündspannungserniedrigung ein Volumeneffekt ist und nicht durch die Oberflächeneigenschaften der Platten mitbedingt ist, erhielten wir durch Wiederholung der Messungen mit berußten Platten (Sekundäremissionsvermögen $\delta < 1$) unter sonst gleichen Bedingungen. Es ergaben sich dabei zwar höhere Absolutwerte der Zündspannungen, aber ebenfalls eine resonanzartige Erniedrigung bis auf 50% bei der gleichen Magnetfeldstärke¹.

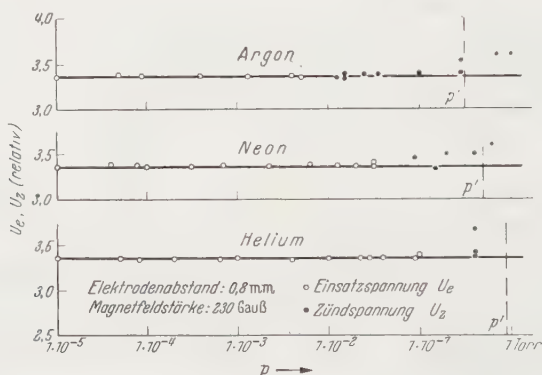


Fig. 3. Einsatz- und Zündspannungen in verschiedenen Gasen.

Die allgemeine, geringe Erniedrigung der Zündspannung mit wachsendem Magnetfeld, die in Fig. 2 zu erkennen ist, erklärt sich dadurch [5], daß das Magnetfeld durch die in seiner Richtung ausgeübte fokussierende Wirkung die Abdiffusion von Ladungsträgern herabsetzt, und das Gleichgewicht zwischen Elektronenverlust und -gewinn sich somit zu kleineren Hochfrequenzspannungen verschiebt.

Es sei nun im folgenden eine Erscheinung beschrieben, die ebenfalls einen Zusammenhang mit der Zündspannung einer Höchstfrequenzentladung erkennen läßt, jedoch nur bei Parallelität von magnetischem und elektrischem Feld auftritt und von grundsätzlich anderer Art sein dürfte.

In einem sehr großen Druckbereich (10^{-5} bis 10^{-2} Torr) und beliebigen Gasen (He, Ne, Ar) setzt bei einer scharf bestimmten Hochfrequenzspannung (im folgenden „Einsatzspannung“ genannt) ein — bei den tiefen Drucken schwaches — Glimmen zwischen den Platten ein, das mit zunehmendem Druck heller wird und bei etwa 0,1 Torr entweder erlischt oder zu einer Entladung mit heller Leuchterscheinung durch-

¹ Über ähnliche Ergebnisse siehe [3] bis [6].

zündet; wobei die an den Platten liegende Hochfrequenzspannung zusammenbricht. Stets gleichzeitig mit dem „Glimmeinsatz“ wird mit einer (in ihrer Größe unkritischen) Hilfsspannung U_A (etwa 200 V) über die Ringelektrode R ein aus dem Plattenzwischenraum entzogener „Absaugstrom“ (etwa $0,5 \mu\text{A}$) beobachtet. Die Einsatzspannung U_e zeigt sich von der Gasart (He, Ne, Ar) völlig unabhängig (Fig. 3) und ist bis zu einem oberen Grenzwert des Druckes von etwa 0,1 Torr, der für die einzelnen Gase etwas verschieden ist, konstant. In der Nähe jenes Grenzwertes wird das Auftreten des beschriebenen Effektes (Glimmen + Absaugstrom) unsicher und es setzt vorzugsweise die „Zündung“ ein,

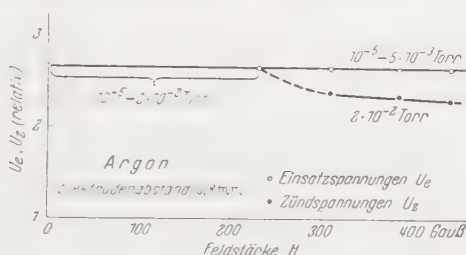


Fig. 4. Einsatz- und Zündspannungen in Abhängigkeit vom Magnetfeld. In o fallen jeweils 5 bis 6 bei verschiedenen Drucken gemachte Messungen zusammen.

bei der die Hochfrequenzspannung zusammenbricht und die hell leuchtende Entladung nicht nur zwischen den Platten brennt, sondern auch das Volumen um und hinter den Platten ausfüllt. Auf diese in Fig. 3 besonders gekennzeichneten Zündspannungen wird weiter unten noch näher eingegangen.

Die Einsatzspannung ist auch weitgehend von der Stärke des Magnetfeldes unabhängig. Fig. 4 zeigt eine Meßreihe in Ar bei verschiedenen Drucken. Erst bei höheren Drucken — wenn schon eine Zündung auftritt — macht sich ein Einfluß des im ersten Teil beschriebenen Resonanzeffektes durch Erniedrigung der Zündspannung bemerkbar. Auch ganz ohne Magnetfeld kann noch ein Glimmeinsatz beobachtet werden; allerdings ist dann die Einsatzspannung weit weniger scharf reproduzierbar. Das (parallele) Magnetfeld ist also nicht kritisch, sondern begünstigt den Glimmeinsatz nur. Dagegen läßt ein zum elektrischen Feld senkrechtes Magnetfeld unter keinen Umständen einen Glimmeinsatz und Absaugstrom auftreten.

Die Unabhängigkeit der Einsatzspannung von Druck und Gasart, die Begünstigung des Glimmeinsatzes durch paralleles, seine Unterdrückung durch senkrechtes Magnetfeld (bezogen auf die elektrische Feldrichtung) legen den Gedanken nahe, daß der Glimmeinsatz mit dem Einsetzen einer Pendelvervielfachung von Sekundärelektronen identisch ist. Bei diesem erstmalig von FARNSWORTH [8] angegebenen Prozeß, der

in [9] eingehender behandelt wird, werden die jeweils an einer Elektrode ausgelösten Sekundärelektronen durch das elektrische Hochfrequenzfeld derart beschleunigt, daß ihre Laufzeit zwischen den Elektroden die Dauer einer halben Periode hat. Es entstehen dadurch „pendelnde“ Elektronenlawinen.

Notwendige Bedingung für das Zustandekommen der Pendelvervielfachung ist, daß der Sekundäremissionskoeffizient δ des Plattenmaterials > 1 ist. Nach Berußen der Platten ($\delta < 1$) konnte unter sonst gleichen Bedingungen kein Glimmeinsatz und Absaugstrom mehr erzeugt

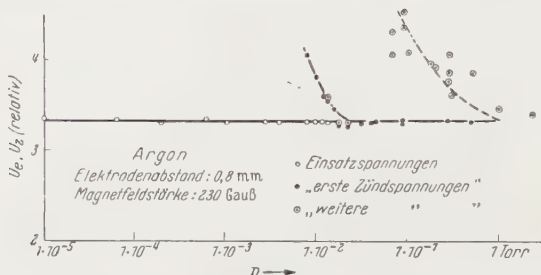


Fig. 5. Beeinflussung der Zündspannung durch Pendelvervielfachung.

werden, womit wir die Deutung des Glimmeinsatzes als Pendelvervielfachung bestätigt sehen möchten.

Mit höheren Drucken muß die Pendelvervielfachung naturgemäß durch das Überhandnehmen von Elektronen-Gas-Zusammenstößen allmählich zerstört werden. Berechnet man nach der kinetischen Gastheorie den Druck p' , bei dem die mittlere freie Weglänge der Elektronen mit dem Plattenabstand vergleichbar wird, so erhält man die in Fig. 3 strichpunktiert gekennzeichneten Werte. Das ist auch das Gebiet, in dem der Glimmeinsatz in seiner reinen Form zu erscheinen aufhört und vorwiegend Zündungen einsetzen.

Diese Zündspannungen wurden in Argon etwas eingehender untersucht (Fig. 5). In einem kleinen Druckbereich um $1 \cdot 10^{-2}$ Torr konnte sowohl eine Einsatz- wie auch eine Zündspannung beobachtet werden. Oberhalb von etwa 10^{-2} Torr wurden ausschließlich Zündspannungen beobachtet, deren Werte auf den ersten Blick starke Streuungen aufweisen. Die nähere Untersuchung ließ jedoch zwei — in Fig. 5 verschieden gezeichnete — Gruppen von Werten erkennen. Die als „erste Zündspannung“ bezeichneten Werte sind solche, die nach längerem Abpumpen und Neufüllung bei erstmaliger Zündung gemessen wurden. Eine Wiederholung der Zündspannungsmessung (nach Löschen der Gasentladung bei sonst gleichen Verhältnissen) ergab die mit „weitere Zündspannungen“ bezeichneten Werte, die stets höher als die „ersten Zündspannungen“ liegen. Wir führen dies auf Veränderungen an den Platten-

oberflächen zurück¹, die durch die Entladung entstehen, das Sekundäremissionsvermögen herabsetzen und dadurch die Pendelvervielfachung unterdrücken. Durch längeres Abpumpen wird die Oberflächenänderung wieder rückgängig gemacht. Diese zweite Gruppe von Zündspannungswerten, die sich um die gestrichelte Kurve herum gruppieren, deuten wir also als von Pendelvervielfachung nicht beeinflusste Zündungen. — Der Abfall der Zündspannungen mit steigendem Druck ist eine hinlänglich bekannte Erscheinung.

Diese experimentellen Befunde, insbesondere, daß „Einsatzspannung“ und „Zündspannung“ — wie aus Fig. 5 ersichtlich — in einem gewissen Bereich identisch werden, zeigen, daß die Pendelvervielfachung wesentlich die Größe der Zündspannung mitbestimmen kann. Die von POSIN [1] beobachtete Zündspannungserniedrigung dürfte mit großer Wahrscheinlichkeit auf Pendelvervielfachung und nicht auf die Umlaufresonanz zurückzuführen sein, da dort die Parallelität von magnetischem und elektrischem Feld ausdrücklich als notwendige Bedingung bezeichnet wird und, ebenso wie bei der Pendelvervielfachung, das Magnetfeld keinen kritischen, ausgezeichneten Wert zu haben braucht.

Daß bei unserer Meßanordnung das Magnetfeld sogar $= 0$ sein konnte (Fig. 4), spricht nicht unbedingt gegen diese Deutung. Wie schon in [9] ausgeführt, übt das Magnetfeld keinen grundsätzlichen, sondern nur einen begünstigenden Einfluß auf die Pendelvervielfachung aus insofern, als es eine Konzentration der pendelnden Elektronen bewirkt und damit die Verluste herabsetzt. Bei unseren Aluminiumelektroden mit ihrem besonders hohen Sekundäremissionsvermögen zeigte sich bereits, daß ohne Magnetfeld die Pendelvervielfachung nicht mehr reproduzierbar einsetzte. Bei Messing, das — wie aus einigen Angaben zu schließen — von POSIN benutzt wurde, dürfte wegen seines geringeren Sekundäremissionsvermögens das Zustandekommen von pendelnden Elektronenlawinen weit mehr auf ein bündelndes Magnetfeld angewiesen sein.

Wenn man der von KNOLL-OLLENDORF-ROMPE [10] angegebenen Klassifizierung von Gasentladungen folgt, könnte man den als „Glimmeinsatz“ bezeichneten Zustand (das Gebiet von 10^{-5} Torr bis zu den eigentlichen Zündungen) als „stationäre, unselbständige Hochfrequenzentladung“ charakterisieren (unselbständig insofern, als die Trägererzeugung sich im wesentlichen auf den begrenzenden Elektroden abspielt und bei Wahl einer anderen Oberfläche mit anderem δ unterdrückt werden könnte). Mit der Zündung wird dann der Übergang zur selbständigen Entladung vollzogen (deren Trägernachlieferung aus ihrem eigenen Volumen erfolgt).

¹ Nach längerem Betrieb der Gasentladung treten an den Oberflächen der Platten Niederschläge auf, die eine goldgelbe bis braune Färbung haben. Diese farbigen, vielfach beobachteten Filme wurden von KÖNIG und HELWIG [7] näher untersucht. Danach handelt es sich um Kohlenstoff-Filme, die bei Elektronenbeschuß von gasförmigen Kohlenwasserstoffen (Fettdämpfen und anderen Verunreinigungen) entstehen.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von HATCH und WILLIAMS [11] wird die Frequenzabhängigkeit der Zündspannung in Hochfrequenzentladungen untersucht. Auch hier wird ein gewisser Zusammenhang zwischen Zündspannung und Pendelvervielfachung (von ihnen „secondary electron resonance mechanism“ genannt) festgestellt. Die darin gegebene theoretische Behandlung des Vervielfachungsmechanismus geht allerdings von anderen Voraussetzungen aus als [9].

Es dürfte von Interesse sein, auch sonstige Untersuchungen der Zündung von Hochfrequenzentladungen unter dem Gesichtspunkt der Pendelvervielfachung von Sekundärelektronen näher zu betrachten.

Zum Schluß möchten wir der „Gesellschaft der Freunde der Technischen Universität Berlin“ für die bereitwillige geldliche Unterstützung der Arbeit unseren besonderen Dank aussprechen. Auch den Zuwendungen aus ERP-Forschungsmitteln verdanken wir wesentliche Förderung.

Literatur.

- [1] POSIN, D. Q.: Phys. Rev. (2) **69**, 541 (1946); **73**, 496, 1245 (1948). — [2] LARMOR, J. J.: Phil. Mag. **48**, 102 (1924); Math. and Phys. Papers, Bd. 1 u. 2. Cambridge 1929. — [3] TOWNSEND, J. S., and E. W. B. GILL: Phil. Mag. **26**, 290 (1938). — [4] BROWN, A. E.: Phil. Mag. **29**, 302 (1940). — [5] LAX, B., P. ALLIS and S. C. BROWN: J. Appl. Phys. **21**, 1297 (1950). — [6] BROWN, S. C.: Proc. Inst. Radio Engrs. **39**, 1493 (1951). — [7] KÖNIG, H., u. G. HELWIG: Z. Physik **129**, 491 (1951). — [8] FARNSWORTH, P. T.: J. Franklin Inst. **2**, 411 (1934). [9] KREBS, K.: Z. angew. Phys. **2**, 400 (1950). — KREBS, K., u. H. MEERBACH: Ann. Phys. (im Druck). — [10] KNOLL-OLLENDORF-ROMPE: Gasentladungstabellen, S. 149 ff. Berlin: Springer 1935. — [11] HATCH, A. J., and H. B. WILLIAMS: J. Appl. Phys. **25**, 417 (1954).

Berlin-Charlottenburg, II. Physikalisches Institut der Technischen Universität.

Elektrodenfälle und Bogengradienten in Hochdruckentladungen, insbesondere bei Xenon.

Von

A. BAUER und P. SCHULZ.

Mit 8 Figuren im Text.

(Eingegangen am 3. Mai 1954.)

An einem waagrecht brennenden Xenon-Hochdruckbogen wurden der Säulengradient und die Summe der Elektrodenfälle aus der Abhängigkeit der Bogen-spannung von der Bogenlänge bestimmt. Gemessen wurde im Stromstärkebereich von 1 bis 12 Amp bei Drucken von 1 bis 35 Atm. Die Gradienten im mittleren durch Elektrodeneinflüsse ungestörten Teil der Säule durchlaufen in Abhängigkeit von der Stromstärke aufgetragen ein Minimum, das sich mit zunehmendem Druck gegen höhere Stromstärken verschiebt und in den Bereich von 3 bis 5 Amp fällt. Die Elektrodenfälle konnten durch Untersuchung der Aufheizung der Elektroden in Gleich- und Wechselstrombögen in Kathoden- und Anodenfall getrennt werden. Der Anodenfall ergibt sich ziemlich unabhängig von Druck und Belastung zu rund 4 V. Der Kathodenfall ist beträchtlich von der Belastung und der Dimensionierung der Kathode abhängig. Für eine vorgegebene Kathode wird er bei konstant gehaltener Stromstärke mit zunehmendem Druck kleiner. Die Strom-Spannungscharakteristik des Kathodenfalls ist fallend. Doch nähert sich der Kathodenfall mit zunehmender Stromstärke asymptotisch einem Grenzwert, der sowohl unabhängig von der Dimensionierung der Kathode als auch vom Gasdruck ist. In Xenon-Entladungen mit Wo-Kathoden ist dieser Grenzwert $U_K = 6,5 \pm 0,75$ V.

Eine direkte Messung des Spannungsverlaufes in der Nähe der Elektroden einer Hochdruckentladung mit Hilfe von Sonden, wie sie im Niederdruckgebiet mit Erfolg verwendet werden, ist im allgemeinen nicht möglich. Bei frei brennenden Bögen ist zwar neuerdings der Versuch unternommen worden, durch Sonden, die schnell durch das Plasma bewegt werden, Aufschluß über den Potentialverlauf zu erhalten [1]. Doch ist diese Methode bei den uns interessierenden Bögen sehr hohen Druckes, die in Quarzröhren brennen, nur schlecht anwendbar und im übrigen die Forschungsarbeit zur Klärung der mit diesen Untersuchungen zusammenhängenden Problematik noch voll im Gange. Bei den älteren Untersuchungen hat man sich meistens darauf beschränkt, durch Variation der Länge einer Entladungsstrecke den mittleren Gradienten in der Säule und hieraus die Spannung, die auf die gesamte Säule entfällt, zu bestimmen. Die Summe der Elektrodenfälle ergibt sich dann aus der Differenz der gemessenen Bogen-spannung und der Säulen-spannung [2]. Genauere Untersuchungen müssen berücksichtigen, daß ein gleichmäßig ausgebildeter Säulenteil nur bei längeren Elektroden-abständen auftritt. In den Übergangsgebieten vom Elektrodenfall in

die Säule, insbesondere vor der Kathode, treten infolge der dort stärkeren Kontraktion oft beträchtlich höhere Spannungsabfälle pro cm auf als in den mittleren Säulenteilen. Die Existenz der Übergangsgebiete verhindert eine genaue Bestimmung der Gesamtcharakteristik einfach aus der Summe der Teilcharakteristiken von der Säule sowie von Anoden- und Kathodenfall, worauf schon v. ENGEL und STEENBECK [3] hingewiesen haben.

Wird in einer längeren Entladungsröhre der Elektrodenabstand l variiert, so ändert sich die Gesamtspannung bei größeren Abständen

linear mit l . Wird jedoch l so klein, daß sich ein gleichmäßig kontrahierter Teil der Säule nicht mehr ausbilden kann, so nimmt die Spannung stärker als linear mit dem Abstand ab. Als Beispiel geben wir in Fig. 1 Messungen der Gesamtspannung wieder, die an einem Entladungrohr von 8 mm innerem Durchmesser in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand gewonnen wurden. Die Füllung bestand aus 25 Atm Xenon. Die Stromstärke betrug 3 Amp, die aus Wolfram gefertigten Elektroden hatten einen Durchmesser von 1,5 mm für die Kathode und 2,4 mm für die Anode.

Ein Rohrdurchmesser von 8 mm hat sich bei den Untersuchungen als vorteilhaft erwiesen, weil in einem größeren Kolben die störenden

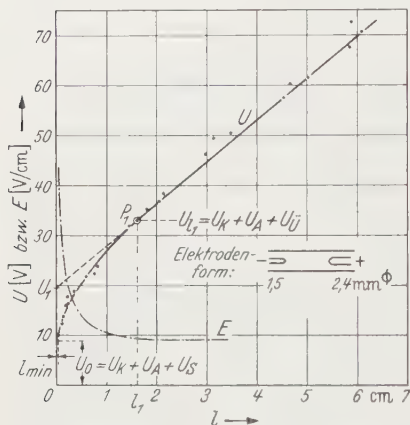


Fig. 1. Bogenspannung U über der Bogenlänge l bei 3 Amp in einer Xenon-Röhre von 8 mm \varnothing in waagerechter Brennlage bei 25 Atm, sowie Verlauf des Gradienten E über dem Abstand l von der Kathode. (Da die Spannungsschwankungen zum überwiegenden Teil auf Schwankungen der Bogenlänge zurückzuführen sind und als Bogenlänge der jeweiligen Elektrodenabstand, d.h. die kürzest mögliche Bogenlänge, angesetzt wurde, besitzen die tieferen Spannungsmeßpunkte das größere Gewicht.)

Konvektionsströme unnötig ansteigen und mit kleiner werdendem Kolbendurchmesser die volle räumliche Entwicklung der Säule zunehmend behindert wird. Bei waagerechter Brennlage, die bei den wiedergegebenen Messungen stets vorlag, reicht ein Magnetfeld von der Größenordnung 10 Gß aus, um den Auftrieb des heißen Bogengases zu kompensieren, so daß ein völlig gradlinig gestreckter Bogen erzielt wurde. Das Eigenmagnetfeld des Bogenstromes besitzt die gleiche Größenordnung. Auf den inneren Mechanismus der Bogensäule ist dieses schwache Magnetfeld nur von geringem Einfluß. Jedoch werden die Wärmeleitungsverluste dadurch, daß der Bogen durch das Magnetfeld von der oberen Kolbenwandung abgedrängt wird, etwas geringer. Der Gradient ist in diesem Falle etwas kleiner und die Lichtausbeute um einen geringen Betrag höher.

Der Betriebsdruck des Xenons in der Röhre konnte mit Hilfe eines Ausfrierstutzens variiert und mit einem Kompressionsmanometer gemessen werden. Eine der beiden Wolfram-Elektroden war beweglich und mit einem Eisenstück verbunden, so daß der Elektrodenabstand mittels eines Magneten zu verändern war. Die Stromzuführung geschah durch ein gefaltetes Molybdänband, das die Verbindung mit der üblichen Mo-Banddurchführung herstellte. Die Röhre gestattet die Messung der Bogenspannungen in Abhängigkeit von der Bogenlänge für verschiedene Drücke und Stromstärken.

Betrachten wir den charakteristischen Verlauf der Bogenspannung in Abhängigkeit von der Bogenlänge, so sehen wir, daß ein gleichmäßig ausgebildeter Säulenteil erst bei Bogenlängen $l < l_1$ auftritt. Im Beispiel der Fig. 1 ist diese Grenzbogenlänge etwa $l_1 = 1,6$ cm. Aus dem Anstieg der Spannung mit größer werdender Bogenlänge kann im Bereich $l > l_1$ die Feldstärke E des mittleren ungestört ausgebildeten Säulenteiles bestimmt werden. Das Ergebnis solcher Messungen ist in Fig. 2 für verschiedene Xenondrucke im Bereich von 5 bis 35 Atm in Abhängigkeit

von der Stromstärke wiedergegeben. Das Minimum der Gradientenwerte liegt bei den verwandten Drücken zwischen 3 und 5 Amp. Es verschiebt sich mit wachsendem Druck nach größeren Stromstärken. Im Vergleich zu Messungen von SURTS [4] in den leichten Edelgasen Helium und Argon, wonach noch bei 10 Amp eine eindeutig fallende Charakteristik besteht, überrascht das bei verhältnismäßig niedrigen Stromstärken liegende Minimum.

Die Verlängerung des geraden Teiles einer Spannungscharakteristik nach Fig. 1 schneidet die Ordinate bei U_1 . Dieser Wert ist nach obigem keineswegs gleich der Summe der Elektrodenfälle zu setzen. Gelegentlich ist $U_1 = U_K + U_A + U_u$ gesetzt worden, wobei U_K den Kathodenfall, U_A den Anodenfall und U_u den Spannungsabfall in den Übergangsgebieten von der ungestörten Säule zu den Elektrodenfälle bedeuten. Sinngemäß trifft diese Beziehung jedoch nur für die Spannung U_l bei der Grenzbogenlänge l_1 (Punkt P_1 in Fig. 1) zu. Wegen des kontinuierlichen Überganges des geraden Teiles der Spannungscharakteristik in den gekrümmten Teil ist der Punkt P_1 und damit $U_l = U_K + U_A + U_u$ nur ungenau vorgegeben. Die Größe U_1 ist physikalisch ohne tiefere Bedeutung. Bei längeren Bögen ($l \ll l_1$) kann man mit ihrer Hilfe die Gesamtspannung aus der Beziehung:

$$U = U_1 + E \cdot l$$

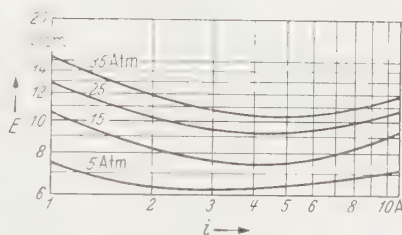


Fig. 2. Feldstärke E (Gradient) der gleichmäßig ausgebildeten waagrecht brennenden Säule abhängig von der Stromstärke i für verschiedene Betriebsdrücke.

erhalten, wo E die Feldstärke im mittleren ungestörten Säulenteil bedeutet.

Das Übergangsgebiet von der ungestörten Säule zum Anodenfall ist bei schweren Gasen im allgemeinen wegen der schwachen Kontraktion des anodischen Ansatzes wenig ausgeprägt. Die anodische Ansatzfläche wird hierbei offenbar hauptsächlich von der Säule her bestimmt. Bei ebener Anodenstirnfläche ist in der Xenon-Hochdruckentladung keine anodische Kontraktion zu beobachten, wie Messungen der Bogenhalbwertsbreiten in Abhängigkeit vom Abstand l von der Kathode für Bögen

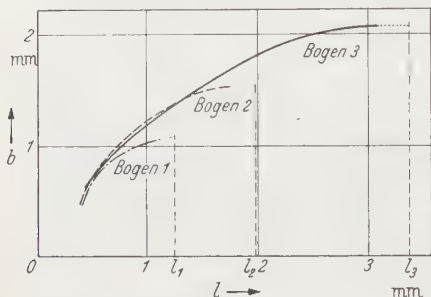


Fig. 3. Verlauf der Halbwertsbreiten b der quer zur Bogenachse gemessenen Strahlendichte in Xenon bei 30 Atm über dem Abstand l von der Kathode für Bögen verschiedener Länge. Bei Bogen 1 hatte die Kathode den Abstand $l_1 = 1,225$ mm von der ebenen Anoden-Stirnfläche, bei Bogen 2 $l_2 = 1,98$ mm und bei Bogen 3 $l_3 = 3,35$ mm. (Der punktierte Teil der Kurven war wegen des steilen Strahlendichteabfalls nicht mehr einwandfrei zu messen.)

verschiedener Länge ($l_1 = 1,225$ mm; $l_2 = 1,98$ mm; $l_3 = 3,35$ mm), die in Fig. 3 wiedergegeben sind, zeigen. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich keine Kontraktion in Anoden-nähe, durch welche die Feldstärke in den betreffenden Säulenteilen ansteigen könnte. Eine gewisse Erhöhung der Feldstärke im Bogen vor der Anode auf Grund der Abkühlung des Plasmas durch die Nähe des massiven Elektrodenkörpers ist meßtechnisch nicht vom Anodenfall zu trennen und soll diesem zugeschlagen werden. Bei ebenen Anodenstirnflächen, wie sie in den folgenden Unter-

suchungen verwandt wurden, besteht also die Spannung U_a nur aus dem Spannungsbedarf U_{uK} des kathodischen Kontraktionsgebietes, so daß sich die Bogenspannung bei Elektrodenabständen $l < l_1$ aus $U_K + U_A + U_{uK}$ zusammensetzt. Die Steigung der Spannungscharakteristik (Fig. 1) in jedem Punkte gibt ganz allgemein die Feldstärke desjenigen Säulenelementes, welches bei Verkürzung des Bogens der Länge l unterdrückt wird, vorausgesetzt, daß diese Bogenverkürzung keine sekundären Änderungen des Spannungsverlaufs in den übrigen Bogenteilen verursacht. Die Kurvensteigung in einem Punkte entspricht also unter diesen Voraussetzungen dem Bogengradienten in dem dazugehörigen Abstand l . Aus Fig. 3 ist zu ersehen, daß bei Bogenverkürzungen das unmittelbar vor der ebenen Anodenstirnfläche gelegene Säulenelement unterdrückt wird, offenbar ohne wesentliche Änderungen des restlichen Säulenteils zu verursachen. Die Steigung der Spannungscharakteristik Fig. 1 gibt also in jedem Punkt ein Maß für den Gradienten im jeweiligen Abstand l von der Kathode. Dieser Gradient wurde in Fig. 1 bis zu einem Abstand herunter eingezeichnet, bei dem die Größe

der normalen Spannungsschwankungen eine Gradientenbestimmung fragwürdig macht. Nach ECKER 5 ist im Kontraktionsgebiet theoretisch ein Anwachsen des Gradienten auf den 4- bis 5fachen Wert des normalen Säulengradienten zu erwarten, was unserem Meßergebnis nicht widerspricht. Der schon erwähnte unmerkliche Übergang des geraden Teiles der Spannungscharakteristik in den gekrümmten Teil oder mit anderen Worten des normalen Gradienten in den überhöhten Gradienten vor der Kathode läßt es wenig sinnvoll erscheinen, Angaben über die Ausdehnung und den Spannungsbedarf des Kontraktionsgebietes zu machen. Der Spannungsbedarf von Kathoden- und Anodenfall kann jedoch näher untersucht werden.

Verringert man den Elektrodenabstand auf sehr kleine Werte, so wird die Bogenlänge nicht beliebig klein, sondern ein verbleibender Rest der kathodischen Plasmakugel weicht seitwärts aus. Bei den Bögen ohne ausgeprägte kathodische Plasmakugel, den sog. brennflecklosen Bögen, ist dieses ins Auge springende Ausweichen des Säulenrestes nicht immer zu beobachten, weil der kathodische Ansatzpunkt weniger beweglich ist. Hier erstreckt sich der Bogen in einem gewissen Raum um die in kleinstem Abstand gegenüberstehenden Spitzen der Elektroden, so daß auch hier trotz beliebig kleinen Elektrodenabstandes die kleinstmögliche mittlere Bogenlänge nicht unter einen bestimmten Wert sinkt. Diese Erscheinung ist theoretisch durchaus verständlich, denn das für den kathodischen Mechanismus notwendige Ionisationsgebiet besitzt zweifellos eine optimale Ausdehnung und damit der Bogen eine optimale kleinste Länge. Wird diese Länge unterschritten, dann ist eine Spannungssteigerung zu erwarten, ähnlich wie bei der „behinderten“ Glimmentladung. Da der Bogen bei Elektrodenabständen kleiner als diese optimale Bogenlänge normalerweise seitlich ausweichen kann, wird er dies ebenso wie die Glimmentladung in der Umwegröhre nach HITTORF tun und die Länge kleinster Bogenspannung annehmen.

Die kleinstmögliche gemessene Bogenlänge beträgt $l_{\min} \approx 10^{-2}$ cm. Die Spannungscharakteristik läßt sich also nicht bis zum Schnittpunkt mit dem Ordinate messen, sondern nur bis zur Bogenlänge l_{\min} (Fig. 1). Die in diesem Abstand herrschende kleinstmögliche Bogenspannung U_0 enthält also außer den Elektrodenfällen $U_K + U_A$ noch den Spannungsbedarf des Säulenrestes U_S :

$$U_0 = U_K + U_A + U_S. \quad (1)$$

Bei der Verwertung der Meßergebnisse ist zu beachten, daß die an der Röhre gemessene minimale Spannung U_{\min} noch nicht die minimale Bogenspannung U_0 ist, sondern um den Spannungsverlust in den Durchführungen, der keineswegs zu vernachlässigen ist, vermindert werden muß. Um den Spannungsabfall in den Zuführungen zu ermitteln, wurde

die Kurzschlußspannung U_{kurz} unmittelbar nach der Berührung der Elektroden gemessen. Wird der Kurzschlußstrom mit I_{kurz} bezeichnet und ist I der Bogenstrom vor dem Kurzschluß, so ergibt sich der Spannungsverlust der Zuführungen zu $U_{\text{verl}} = U_{\text{kurz}} I/I_{\text{kurz}}$.

Zur Messung der Minimalspannung wurde eine Röhre benutzt, bei der kleinste Elektrodenabstandsänderungen durch eine magnetisch bewegte Schraubvorrichtung ermöglicht wurden. Beide Wo-Elektroden hatten gleich Form und waren mit Kugelspitzen versehen, um auch bei leicht exzentrischer gegenseitiger Lage die Symmetrie möglichst zu wahren.

Die Meßergebnisse für Bogenstromstärken von 3 bis 11 Amp sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Minimale Bogenspannung U_0 und Gesamtelektrodenverluste $U_A + U_K$ für eine Xe-Hochdruckröhre mit einem Druck von 30 Atm in Abhängigkeit von der Stromstärke.

I Amp	I_{kurz} Amp	U_{min} Volt	U_{kurz} Volt	U_0 Volt	$U_A + U_K$ $= U_0 - U_S$ Volt
3	3,4	16,0	1,2	14,9	14,2
4	4,5	15,5	2,0	13,7	13,0
5	5,5	14,5	2,2	12,5	11,8
6	6,6	15,0	2,3	12,9	12,1
7	7,7	14,5	2,8	12,0	11,3
8	8,8	13,5	3,0	10,8	10,1
9	10,0	15,2	4,0	11,6	10,8
10	11,2	15,5	4,5	11,5	10,8
11	12,2	15,5	5,2	10,8	10,1

Um aus der minimalen Bogenspannung die Summe der Elektrodenfälle zu erhalten, muß von U_0 noch die Spannung U_S des Säulenrestes abgezogen werden. Wird für den Gradienten des stark kontrahierten Säulenteiles das 4- bis 5fache des normalen Säulengradienten, der bei Xenon von 30 Atm bei normaler Belastung etwa 10 V/cm beträgt, angesetzt, so ergibt sich bei den kleinstmöglichen Säulenlängen, die zu 0,0075 bis 0,02 cm gemessen wurden, für den Spannungsabfall am Säulenrest $U_S = 0,35$ bis 1,0 V. Zu einem ähnlichen Wert gelangt man auch, wenn man den Spannungsabfall aus der Lichtstärke J des Säulenrestes ermittelt. Es ist:

$$J = \eta I U_S. \quad (2)$$

In hochbelasteten Xenonbögen bewegt sich nach LARCHÉ [6] die Lichtausbeute in der Nähe des Wertes $\eta = 5$ cd/W. Er sei unseren Abschätzungen zugrunde gelegt, weil in der Plasmakugel stets ein erhöhter Leistungsumsatz herrscht. Bei den an der Röhre nach Fig. 1 gemessenen

Lichtstärken des Säulenrestes ergaben sich aus der Beziehung $U_S = J/I\eta$ für die Spannung des Säulenrestes die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte.

Tabelle 2. Spannungsabfall U_S des Säulenrestes für eine Xenon-Hochdruckentladung bei 30 Atm aus der Lichtstärke gemäß $U_S = J/I\eta$ für verschiedene Stromstärken.

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11 Amp
U_S	0,48	0,6	0,58	0,74	0,8	0,83	0,6	0,57	0,55	0,51 V

Die durch Berücksichtigung der Säulenrestspannung nötige Korrektur ist danach relativ gering. Ein systematischer Gang mit der Stromstärke ist nicht erkennbar. Da durch das Umhertanzen des Kathodenflecks von vornherein eine Unsicherheit der gemessenen Spannung von $\pm 0,3$ V in Kauf genommen werden muß, setzen wir einen konstanten Wert $U_S = 0,7 \pm 0,3$ V, der sowohl mit der Abschätzung aus dem Gradienten des Säulenrestes als auch mit der Abschätzung aus der Lichtstärke genügend übereinstimmt, an. Wegen der Geringfügigkeit der Korrektur genügt dies vollkommen. Der hiermit erhaltene Wert für die Summe der Elektrodenfälle $U_A + U_K = U_0 - U_S$ ist in die 6. Zeile der Tabelle 1 eingetragen.

Mit der geschilderten Methode erhalten wir zunächst nur die Summe der Elektrodenfälle. Um den Anteil, der auf Kathoden- bzw. Anodenfall entfällt, zu bestimmen, kombinieren wir mit einer Methode, die aus dem Grad der Aufheizung der Elektroden Rückschlüsse auf die Höhe der Verluste an diesen gestattet.

Die im Kathodenfallgebiet dem elektrischen Feld entnommene Leistung $I U_K$ wird im wesentlichen zur Aufheizung der Kathode und zur Befreiung von Elektronen verbraucht. Ist die Austrittsspannung der Elektronen aus der Kathode Φ_0 , so beträgt die der Kathode pro Sekunde zugeführte Wärmeenergie in erster Näherung:

$$W_K = I (U_K - \Phi_0).$$

Für Φ_0 ist dabei die Austrittsspannung ohne äußeres Feld anzusetzen. Wird die Austrittsspannung unter Einwirkung eines äußeren Feldes auf den Wert Φ_{eff} herabgesetzt, so muß die restliche Austrittsarbeit $I(\Phi_0 - \Phi_{\text{eff}})$ im Raumladungsfeld unmittelbar vor der Kathode geleistet werden, geht also gleichfalls zu Lasten des Kathodenfalls. Die im Kathodenfall umgesetzte Energie, in welcher Form sie auch anfällt, gelangt schließlich zur Kathode, da das Fallgebiet als eine dünne Schicht mit einer Ausdehnung von einigen freien Weglängen aufzufassen ist, das auf der einen Seite begrenzt ist durch die relativ kalte Elektrode mit einer Temperatur von etwa 2500°, auf der anderen Seite durch das Gebiet der Plasmakugel

mit der sehr hohen Temperatur von rund 10000° . Der Wärmegradient geht also eindeutig in Richtung zur Kathode. Die Energie wird verwandt entweder zur Auslösung von Elektronen oder zur Aufheizung der Kathode. Das gilt unabhängig von der Annahme, die wir über die Entstehung der Elektronen machen. Werden die Elektronen praktisch allein an der Kathode ausgelöst, so ist für jedes die Austrittsarbeit $e\Phi_0$ aufzuwenden. Entstehen Elektronen durch Ionisierung im Gasraum, so ist zwar zunächst die höhere Ionisierungsenergie der Atome aufzuwenden. Bei der Neutralisierung der an die Kathode gelangenden positiven Ionen wird diese aber wieder frei, so daß die Austrittsarbeit für die Elektronen aus der Kathodenoberfläche allein übrig bleibt.

Die Ionendrift in Richtung zur Kathode ist zu vernachlässigen. Jedoch wandern aus dem Fallgebiet über die anschließende Raumladungszone diejenigen Elektronen aus, die in der positiven Säule zur Aufrechterhaltung des Stromes benötigt werden. Diese Elektronen müssen letzten Endes von der Kathode nachgeliefert werden entweder in Form von frei emittierten Elektronen oder als Elektronen, die zur Neutralisation der positiven Ionen verwendet werden. Die Wärmeenergie der emittierten Elektronen ist vernachlässigbar klein, z. B. bei einer Elektronentemperatur von 2000° nur etwa $0,17$ eV, d. h. die Kathode liefert Elektronen vernachlässigbar kleiner Energie. Die Säule empfängt dagegen Elektronen von der Säulentemperatur T_s , also mit einer mittleren Energie von rund $1,3$ eV entsprechend der Gleichung $eV_e = 3/2 kT_s$, wenn die Säulentemperatur zu rund 10000° angesetzt wird. Die im Fallgebiet aufzubringende Energie beträgt somit $1,3 - 0,2 = 1,1$ eV. Da diese zur Aufheizung der Kathode nicht mehr zur Verfügung steht, ist demnach:

$$W_K = I (U_K - \Phi_0 - 1,1).$$

Ein geringer Teil von Energie, kann auch noch durch anregende Stöße der schnellen Elektronen an der Begrenzung des Fallgebietes verlorengehen. Doch dürfte dieser Anteil sehr gering sein, da die hierfür in Frage kommende Schicht extrem dünn ist und dementsprechend die ausgestrahlte Energie gering bleibt. Der wesentliche Teil der Strahlung rührt aus Gebieten her, in denen die Elektronen durch Stöße bereits eine ungeordnete Wärmebewegung angenommen haben. Der Energiebedarf für die Aufheizung des Elektronengases ist schon berücksichtigt worden.

Die Kathode kann außerdem noch Energie aus der restlichen Säule entweder durch Wärmeleitung oder durch Absorption von Strahlung erhalten. Obwohl der Leistungsumsatz in der verbleibenden Säule mit $IU_s \approx I \cdot 0,7$ gering bleibt, soll dieser Anteil berücksichtigt werden. Von der in der Restsäule umgesetzten Leistung gelangt ein Bruchteil p , der von der Geometrie der Elektrodenanordnung abhängt, auf die

Kathode. Dabei ist $0 < p < 0,5$. Mit Berücksichtigung dieses Anteils beträgt die zur Aufheizung der Kathode zur Verfügung stehende Leistung:

$$W_K = I (U_K + p U_S - (\Phi_0 + 1,1)). \quad (3)$$

Den Kathodenfall erhält man daraus zu:

$$U_K = \frac{W_K}{I} + \Phi_0 + 1,1 - p U_S. \quad (3a)$$

Eine gleichartige Abschätzung läßt sich für den Anodenfall durchführen. Die Austrittsarbeit der Elektronen wird hierbei gewonnen, ebenso die Wärmeenergie der auf die Anode gelangenden Elektronen. Als Aufheizleistung ergibt sich damit:

$$W_A = I (U_A + p U_S + \Phi_0 + 1,1) \quad (4)$$

für den Anodenfall folgt damit:

$$U_A = \frac{W_A}{I} - (\Phi_0 + 1,1 + p U_S). \quad (4a)$$

Wird eine Entladungsröhre mit symmetrisch gebauten Elektroden in waagerechter Brennlage am Wechselstromnetz betrieben, so werden beiden Elektroden im zeitlichen Mittel dieselben Energien zugeführt. Bei kleinstmöglicher Bogenlänge können wir näherungsweise die Säulenspannung als unabhängig von der Stromstärke ansetzen und in Übereinstimmung mit Tabelle 2 schreiben:

$$U_S = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} u_S dt \approx 0,7 \text{ V}$$

(u_S momentane Säulenspannung). Von der in dem Säulenrest umgesetzten Leistung $U_S \cdot \bar{I}$, wobei $\bar{I} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} I dt$ den zeitlichen Mittelwert des

Momentanwertes I des Bogenstromes bedeutet, gelangt nur der Bruchteil $2p$ an die Elektroden bzw. von der insgesamt umgesetzten Leistung geht der Betrag $(1 - 2p) U_S I$ für die Aufheizung der Elektroden verloren. Die insgesamt den beiden Elektroden zugeführte Heizleistung ist also:

$$2 W_e = W_{\sim} - U_S \bar{I} (1 - 2p),$$

wenn $W_{\sim} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} u_0 I dt$ (u_0 momentane Bogenlängenspannung) die insgesamt umgesetzte Leistung bedeutet. Einer Elektrode wird demnach die Heizleistung:

$$W_e = \frac{W_{\sim}}{2} - U_S \bar{I} \frac{1 - 2p}{2} \quad (5)$$

zugeführt. Bei ausreichender Wärmeträgheit der Elektroden und Vermeidung von merklicher Verdampfung kann angenommen werden, daß den Elektroden gleiche Heizleistung zugeführt wird, wenn sie gleiche Temperatur annehmen unabhängig davon, ob der Bogen mit Wechselstrom betrieben wird oder ob die Elektrode, Anode bzw. Kathode eines Gleichstrombogens ist. Wird also an einer Elektrode in der Nähe des Bogenansatzpunktes mit einem Pyrometer im Wechselstrombetrieb eine Temperatur T gemessen und anschließend, wenn diese Elektrode Kathode eines Gleichstrombogens ist, die Entladungsstromstärke so einreguliert, daß dieselbe Temperatur gemessen wird, so gilt:

$$W_e = W_K. \quad (6)$$

Wird die Elektrode zur Anode eines Gleichstrombogens gemacht, so gibt es ebenfalls eine (andere) Belastung, für die dieselbe Temperatur wie beim Wechselstrombogen gemessen wird und es gilt in diesem Fall:

$$W_e = W_A. \quad (7)$$

Für gleiche Kathodentemperatur folgt somit aus Gl. (3) und (5):

$$U_K = \frac{W_{\sim}}{2I} + \Phi_0 + 1,1 - U_s \left(p(1 - i_K) + \frac{i_K}{2} \right), \quad (8)$$

wobei $i_K = \bar{I}/I$ das Verhältnis der Strommittelwerte für Wechsel- und Gleichstrom ist, wenn auf dieselbe Kathodentemperatur eingestellt wird.

Analog folgt aus Gl. (4) und (5) für gleiche Anodentemperatur:

$$U_A = \frac{W_{\sim}}{2I} - (\Phi_0 + 1,1) - U_s \left(p(1 - i_a) + \frac{i_a}{2} \right) \quad (9)$$

mit $i_a = \bar{I}/I$.

Der letzte Summand der Gl. (8) und (9) spielt die Rolle einer Korrektur. Für den in ihnen enthaltenen Faktor p gelten die Grenzen $0 < p < \frac{1}{2}$. Die durch Festlegung dieses Wertes verursachte Unsicherheit ist unbedeutend, da i_a und i_K nicht sehr von 1 verschieden sind. Wir setzen ihn $p = \frac{1}{4}$.

Bei Wechselstrombetrieb erzwingt die Vorschaltdrossel einen nahezu sinusförmigen Strom, so daß wir den an den üblichen Strommessern abzulesenden Effektivwert i_{eff} mit dem bekannten Umrechnungsfaktor auf den mittleren Strom umrechnen können: $\bar{I} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} i_{\text{eff}}$.

Als effektive Austrittsspannung des Wolframs setzen wir 4,5 V an. Mit diesen Angaben ist eine Bestimmung des Kathoden- bzw. Anodenfalls nach Gl. (8) und (9) aus der Heizwirkung möglich. Eine geringe Fehlermöglichkeit entsteht noch durch die ungleichmäßige Aufheizung von Kathode und Anode im Gleichstrombetrieb. Ein gegenseitiger

Energieaustausch findet bei ungleichmäßiger Temperatur durch Wärmeleitung von der Anode zur Kathode sowie durch ungleichmäßige gegenseitige Anstrahlung statt. Durch Verwendung eines großen Lampenkolbens, in dem sich ein kräftiger Konvektionsstrom ausbildet, wird die Wärmeleitung unmittelbar von der Anode zur Kathode gering gehalten. Die durch Strahlung der Kathode zugeführte Leistung läßt sich aus dem STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetz berechnen. Für Wolfram bei 2000° ist die der Kathode zugestrahlte Leistung nur etwa 0,8 W. Dieser Anteil ist bei der Auswertung der folgenden Messungen zu vernachlässigen. Die Messungen wurden bei

einem so kleinen Abstand der Elektroden durchgeführt, daß der Bogen mit minimaler Länge brannte. Für jede vorgegebene Stromstärke wurde mit einem optischen Pyrometer die Kathoden- und Anodentemperatur T_K und T_A gemessen. Der Glühfaden der Vergleichslampe des Pyrometers wurde auf beide Elektroden gleich-

Tabelle 3. Kathoden- und Anodentemperaturen in einem Xenon-Hochdruckbogen von 30 Atm Druck bei verschiedenen Stromstärken. (Wolframelektroden \varnothing 3 mm; Länge 10 mm.)

I Amp	$U_A + U_K$ Volt	T_K °K	T_A °K
3	14,2	1470	1500
4	13,0	1600	1700
5	11,8	1600	1750
6	12,1	1670	1890
7	11,3	1790	1970
8	10,1	1780	1990
9	10,9	1890	2090
10	10,8	1870	2310
11	10,1	1870	2200

mäßig in Bogennachbarschaft abgebildet. Da es bei der Auswertung nicht auf die absolute Höhe der Temperatur ankommt, sondern nur darauf, daß auf gleiche Temperaturwerte der Elektroden bezogen wird, brauchte nicht auf den genauen Kathodenansatzpunkt eingestellt werden, wenn nur Sorge getragen wurde, daß bei zusammenhängenden Versuchsreihen stets eine und dieselbe Stelle der Elektroden anpyrometriert wurde. Die Temperaturen im Ansatzpunkt des Bogens liegen um etwa 400° höher als die hier gemessenen [7]. Störende Strahlung des Bogens wurde dabei möglichst ausgeblendet. Die Meßergebnisse geben wir in Tabelle 3 wieder. Zum Vergleich sind noch einmal die Summen der Elektrodenfälle nach Tabelle 1 mit aufgenommen worden.

Die Meßergebnisse bei Wechselstrombetrieb an derselben Röhre unter sonst gleichen Bedingungen sind in Tabelle 4 enthalten. Wechselstromleistung wurde mit einem eisenlosen Präzisionswattmeter gemessen. Die Angabe T_A bezieht sich auf die Elektrode, die bei vorhergehendem Versuch Anode, T_K auf diejenige, die vorher Kathode war. Im Wechselstrombetrieb müßten beide Werte bei absoluter Symmetrie übereinstimmen. Die geringen Unterschiede dürften auch weniger tatsächliche Temperaturdifferenzen bedeuten, sondern sind auf verschiedene räumliche Lagen der pyrometrisch anvisierten Teile der Elektroden

zurückzuführen. Da diese bei Gleich- und Wechselstrommessungen unverändert bleiben, dürften hierdurch keine Fehler entstanden sein.

Tabelle 4. Temperaturen der Elektroden bei Wechselstrombetrieb in Abhängigkeit von der Effektivstromstärke bzw. der Leistung.

i_{eff} Amp	W_{\sim} Watt	T_K °K	T_A °K
4	47,5	1610	1530
4,4	45,75	1540	1490
5	62,6	1700	1640
4,8	51,3	1600	1550
5	54,2	1620	1570
5,9	65,0	1730	1670
6,8	59,5	1690	1630
8	77,8	1820	1780
8,9	77,0	1920	1830
9,9	101,2	1980	1900
11	107,6	2070	2000
11,8	121,3	2140	2050
11,8	124,5	2110	2040

phasenverschobenen Blindstrom offensichtlich derart überwiegen läßt, daß eine entsprechende Korrektur der Kurzschlußleistung entfällt.

In Fig. 4 sind die Wechselstromleistung W_{\sim} bzw. die Effektivstromstärke i_{eff} sowie die Stromstärke bei Gleichstrombetrieb in Abhängigkeit

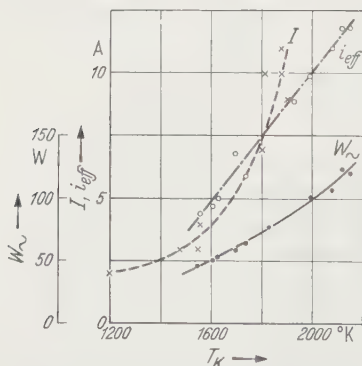


Fig. 4. Stromstärke I des Gleichstrombogens, sowie Leistung W_{\sim} und Effektivstromstärke i_{eff} des Wechselstrombogens in Abhängigkeit von der Temperatur der Elektrode, die beim Gleichstrombogen Kathode ist.

Zur Bestimmung der Wechselstromleistung W_{\sim} des Bogens ist die an der Röhre gemessene Leistung bei minimalem Elektrodenabstand N_{min} noch um die Leistungsverluste der Zuführungen zu vermindern. Es ist $W_{\sim} = N_{\text{min}} - N_{\text{kurz}}$. Ein Unterschied zwischen Lampenstrom i_{eff} und Kurzschlußstrom i_{kurz} konnte bei den Messungen nicht festgestellt werden, da die strombegrenzende Drossel den

von der stets an der gleichen Stelle gemessenen Kathodentemperatur T_K wiedergegeben. Fig. 5 enthält dieselben Daten für die Anode. Aus diesen Kurven sind die gleichen Kathoden- bzw. Anodentemperaturen entsprechenden Werte von W_{\sim} , I und i_{eff} (und damit \bar{I}) zu entnehmen. Nach Gl. (8) bzw. (9) sind dann Kathoden- und Anodenfall zu berechnen. Die hieraus mit $\Phi_0 = 4,5$ V und $U_s = 0,7$ V bei einem angenommenen Wert $p = \frac{1}{4}$ erhaltenen Kathoden- und Anodenfälle sind in Fig. 6 über dem Bogenstrom aufgetragen.

Der Anodenfall beträgt rund 1 V und hängt im untersuchten Bereich nur wenig von der Stromstärke ab. Auch ohne eingehende theoretische Erörterungen ist diese geringe Abhängigkeit in rein elektropositiven Gasen verständlich. Das Maß der Verarmung an positiven Ionen vor der Anode, welches die Höhe des Anodenfalls bedingt, ist nur wenig von

der Stromstärke abhängig, weil die Ionendrift gegenüber der Elektronendrift eine untergeordnete Rolle spielt und damit vor der Anode nur entsprechend wenig Ionen zusätzlich zu den anderen Verlusten nachzuliefern sind. Auch Unterschiede in der Anodentemperatur werden die Größe des Ionendefekts im Anodenfall wenig beeinflussen, weil die unter verschiedenen Bedingungen auftretenden Differenzen zwischen höchster und tiefster Betriebstemperatur der Anode erheblich kleiner sind als die Differenz zwischen Plasmatemperatur und Anodentemperatur. Je kälter die Anode um so stärker wird die Abkühlung des Plasmas vor ihr und damit die Verarmung an Ionen sein. Eine entgegengesetzte Wirkung hat

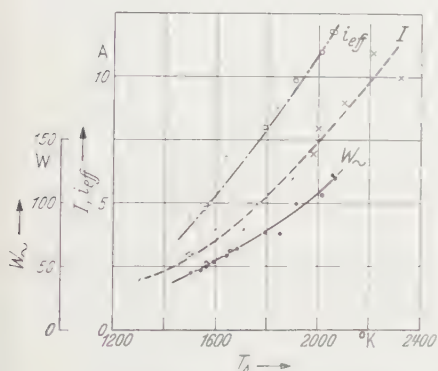


Fig. 5. Stromstärke I des Gleichstrombogens sowie Leistung W und Effektivstromstärke i_{eff} des Wechselstrombogens in Abhängigkeit von der Temperatur der Elektrode, die beim Gleichstrombogen Anode ist.

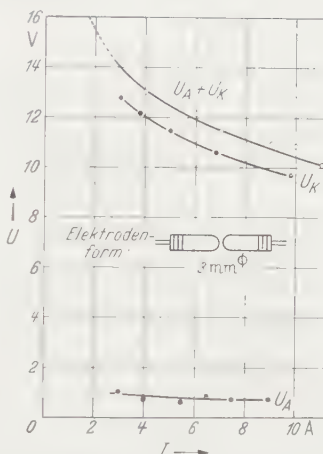


Fig. 6. Summe der Elektrodenfälle $U_A + U_K$ sowie Kathoden- und Anodenfall in einer Xenon-Hochdruckentladung von 30 Atm in Abhängigkeit von der Stromstärke (Wolfram-Elektroden \varnothing 3 mm; 10 mm Länge).

mit steigender Anodentemperatur die negative Raumladungswolke, welche sich zufolge der Thermoemission der Anode vor dieser zusätzlich bildet. Aber auch dieser Effekt wird entsprechend der geringen kinetischen Energie der emittierten Elektronen nur Bruchteile eines Volts ausmachen, so daß die beobachtete geringe Abhängigkeit des Anodenfalls von der Anodenbelastung verständlich wird.

Wie man schon aus der Kurve des Kathodenfalls Fig. 6 sieht, fällt dieser zunächst stark mit steigender Belastung und strebt dann asymptotisch einem Grenzwert zu. Dieser charakteristische Verlauf hat sich bei zahlreichen Meßreihen mit verschiedenen großen und verschieden geformten Elektroden für eine Reihe von Drucken immer wieder ergeben. Addiert man Anoden- und Kathodenfall, so erhält man Werte, die nur wenig von der aus Spannungsmessungen unmittelbar erhaltenen Summe der Elektrodenfälle, die in Tabelle 1 zusammengefaßt sind, abweichen. Zum Vergleich sind letztere mit in Fig. 6 eingetragen. In dieser geringen

Abweichung sehen wir eine Bestätigung für die Richtigkeit unserer Meßergebnisse innerhalb der bei Bögen kaum zu unterschreitenden Genauigkeitsgrenze $\pm 0,75$ V. Setzt man die oben begründete Annahme $U_A \approx 1$ V für den gesamten Stromstärkebereich des Bogens voraus, dann läßt sich aus der gemessenen Summe der Elektrodenfälle $U_A + U_K$ der Kathodenfall für den ganzen Stromstärkebereich ermitteln. Die maximale Belastung war durch den Schmelzpunkt der Wo-Kathode begrenzt. Bei dieser wie bei allen Xenon-Röhren mit Wo-Kathode betrug der Grenzwert, dem der Kathodenfall mit steigender Belastung zustrebte, $U_K = 6,5 \pm 0,75$ V unabhängig sowohl vom Druck als auch von Kathodenform und

Größe. Größere, besser gekühlte Kathoden erreichen diesen Grenzwert bei höheren Stromstärken.

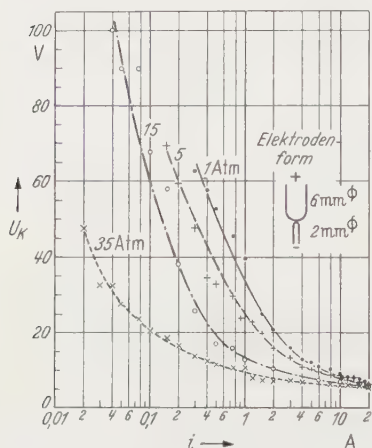


Fig. 7. Kathodenfälle in Abhängigkeit von der Stromstärke für verschiedene Drücke.

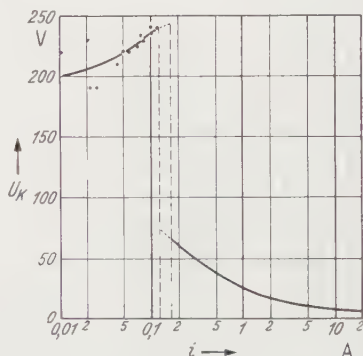


Fig. 8. Übergang von der Glimm- in die Bogenentladung bei 5 Atm.

Die Druckabhängigkeit des in gleicher Weise ermittelten Kathodenfalls einer Röhre ist in Fig. 7 wiedergegeben, wobei logarithmische Teilung der Stromskala gewählt wurde. Während bei der höchsten Kathodenbelastung wiederum der Wert $U_K = 6,5 \pm 0,75$ V unabhängig vom Druck erreicht wird, zeigen sich mit abnehmender Belastung bemerkenswerte Spannungsunterschiede. Der charakteristische Spannungsanstieg mit sinkender Belastung rückt mit steigendem Druck zu immer kleineren Stromstärken. Bei 35 Atm brennt ein Bogen mit der erstaunlich kleinen Stromstärke von 20 mA noch stabil. Die Leerlaufspannung der benutzten Spannungsquelle war mit 1500 V so hoch gewählt, daß deren Strom-Spannungskennlinie einen stabilen Schnittpunkt mit der Kennlinie der Gasentladung ergeben würde, selbst wenn die letztere Kennlinie außergewöhnlich steil wäre. Der kontinuierliche Übergang von der Glimm- in die Bogenentladung, der bei tiefen Drücken im allgemeinen beobachtet wird und auch theoretisch verständlich ist [3], kann in dem untersuchten Druckbereich von 1 bis 35 Atm nicht reproduziert werden. Bei Drücken

von 1 bis 10 Atm zeigt sich vielmehr ein plötzlicher Umschlag von der Glimm- in die Bogenentladung und umgekehrt. Dieser Umschlag drückt sich in einem Sprung der Kathodenfallkennlinie aus, wie ihn Fig. 8 zeigt, und in einer plötzlichen Stromdichteänderung von Werten unter 1 Amp/cm^2 in der Glimmentladung auf Werte über 100 Amp/cm^2 im Bogen. Gelegentlich ist, wie die gestrichelten Enden der Kennlinien Fig. 8 andeuten, in einem schmalen Stromgebiet sowohl ein Bogen als auch eine Glimmentladung zu erhalten. Bei höheren Drucken ergeben sich in einem bestimmten Übergangsbereich schwankende, nicht reproduzierbare Werte für den Kathodenfall. Im Gebiet des Umschlags ist zu beobachten, daß die Kathode in der Glimmentladung wesentlich heller glüht als in der Bogenentladung. Dies ist in Anbetracht der bei gleicher Stromstärke gegenüber den Verhältnissen im Bogen etwa 5mal so großen Kathodenfallenergie der Glimmentladung verständlich. Obwohl damit das allgemeine Temperaturniveau der Kathode in der Glimmentladung bei gleicher Stromstärke höher ist als im Bogen, scheint die für die Elektronenemission wichtigere maximale Kathodenflecktemperatur im Bogen höher zu sein, da die wesentlich höhere kathodische Stromdichte des Bogens eine entsprechende Temperaturaufsteilung im Kathodenfleck ergibt. Auch zur Deutung der Vorgänge erscheint die Annahme einer höheren Kathodentemperatur im Bogen nötig. Näheres kann jedoch erst nach einer genaueren Untersuchung der Verhältnisse ausgesagt werden. Eine Fortsetzung dieser Arbeit ist geplant.

Die Tatsache, daß der Kathodenfall bei hoher Kathodenbelastung weit unterhalb der Ionisationsspannung liegt, läßt, wie schon BUSZ und FINKELNBURG [8] bemerkten, auf ein Vorherrschen der thermischen Ionisation im Ionisationsgebiet vor der Kathode schließen. Mit sinkender Kathodenbelastung überschreitet der Kathodenfall die Ionisationsspannung jedoch recht bald, und es ist mit zusätzlicher Stoßionisation zu rechnen.

Literatur.

- [1] FINKELNBURG, W.: Phys. Rev. **83**, 582 (1951). — [2] ELENBAAS, W.: Physica, Haag **3**, 947 (1936). — [3] ENGEL, A. v., u. M. STEENBECK: Elektrische Gasentladungen, Bd. II, S. 153 (1934). — [4] SUITS, C. G.: Phys. Rev. **55**, 561 (1939). — [5] ECKER, G.: Z. Physik **132**, 248 (1952). — [6] LARCHÉ, K.: Z. Physik **136**, 81 (1953). — [7] BAUER, A.: Z. Physik **138**, 35 (1954). — [8] BUSZ, G., u. W. FINKELNBURG: Naturwiss. **40**, 550 (1953).

Augsburg, Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m.b.H.
Karlsruhe, Lichttechnisches Institut der Technischen Hochschule.

Thermische Lichtbögen hoher Temperatur und niedriger Brennspannung.

Von

G. BUSZ und W. FINKELNBURG.

Mit 12 Figuren im Text.

(Eingegangen am 7. Mai 1954.)

Es wird ein in Argon bzw. Stickstoff von Atmosphärendruck bei Stromstärken bis 500 Amp zwischen gekühlten Metallelektroden frei brennender Lichtbogen elektrisch und spektroskopisch untersucht. Bei Gleichstrombetrieb wurden Strom-Spannungs-Charakteristiken bei verschiedenen Bogenlängen gemessen und Werte für die Summe von Kathoden- und Anodenfall extrapoliert. Bei Wechselstrombetrieb wurde ein ausgesprochener Gleichrichtereffekt festgestellt. Im Einklang mit der Beobachtung von Linien des zwei- und dreifach ionisierten Trägergases ergaben spektroskopische Temperaturmessungen für die Plasmatemperatur in der Säulenachse je nach den Bedingungen Werte zwischen 18000 und 30000° K. Aus der sehr geringen Bogenbrennspannung, deren Mindestwert mit 7,5 V noch weit unter der Anregungsspannung des Trägergases liegt, und der hohen Plasmatemperatur wird geschlossen, daß die Ionisation im gesamten Bogen rein thermisch erfolgt. Auf dieser Grundlage wird der Bogenmechanismus im einzelnen diskutiert.

1. Einleitung.

Wir haben kürzlich ohne Angabe von Einzelheiten mitgeteilt, daß wir an einem in Argon von Atmosphärendruck bei Stromstärken oberhalb 100 Amp zwischen gut gekühlten Metallelektroden brennenden thermischen Lichtbogen eine minimale Brennspannung gemessen haben, die mit 7,5 V noch um mehrere Volt unter der ersten Anregungsspannung des Trägergases liegt [1]. Da auch die spektroskopisch gemessene Plasmatemperatur dieses freibrennenden Bogens von maximal 30000° K bisher nur in künstlich eingeschnürten Bögen wesentlich höherer Brennspannung bekannt war, sollen im folgenden unsere Behauptungen über diesen neuartigen Bogen belegt und unsere Vorstellungen über seinen Mechanismus behandelt werden.

2. Experimentelles.

Der von uns untersuchte Bogen entspricht im wesentlichen dem in der Technik benutzten Schutzgas-Schweißbogen mit der entscheidenden Ausnahme, daß als Anode eine gut wassergekühlte Kupferplatte oder Kupferkalotte verwendet wird. Gemäß Fig. 1 brennt der mit Gleichspannung betriebene Bogen, dessen Länge zwischen 0,5 und mehr als 20 mm variiert werden kann, zwischen einem als Kathode geschalteten angespitzten Wolframstab von 3 bis 5 mm Durchmesser und der gut

gekühlten Kupferanode. Der Wolframstab ist nur an seinem oberen Ende durch Wasser gekühlt und erreicht dadurch an seiner Brennschmelze zwar Weißglut, ohne aber nach Ausweis des Spektrums merkbar zu verdampfen. Aus der den kathodischen Wolframstab umgebenden Ringdüse strömt technisches Schweißargon (Verunreinigung etwa 1%) oder ein anderes zu untersuchendes Gas, wobei sich ein Gasstrom von etwas über 0,1 l/sec als günstig erwiesen hat. Das die dünne anodische Kupferkalotte kühlende Wasser strömt aus dem vertikalen Rohr von unten direkt gegen die anodische Ansatzstelle des Bogens. Durch diese gute Kühlung wird

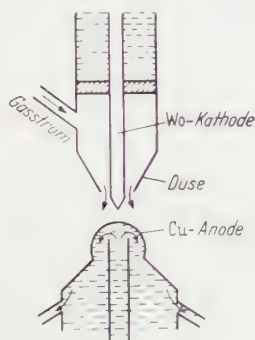


Fig. 1. Schematischer Aufbau des Hochtemperaturbogens.



Fig. 2. Aufnahmen des Bogens: Links 500 Amp-Argonbogen, rechts 200 Amp-Stickstoffbogen.

eine Verdampfung des Anodenmetalls vermieden. Gezündet wurde der Bogen durch kurzzeitiges Überbrücken des Elektrodenzwischenraumes mit einem Wolframstab. Fig. 2 zeigt Aufnahmen des 500 Amp-Argonbogens und des 200 Amp-Stickstoffbogens bei 10 mm Bogenlänge und gibt eine Vorstellung von der Geometrie des Bogenplasmas. Erscheinung, Spektrum und elektrische Daten des Gleichstrombogens ändern sich nicht merklich, wenn man die Kupferanode durch eine entsprechend großflächige Kohleanode ersetzt.

3. Strom-Spannungscharakteristik und andere elektrische Daten des Bogens.

Fig. 3 zeigt eine nach der üblichen Methode bei einer Bogenlänge von 2 mm gemessene Strom-Spannungscharakteristik des Argon-Hochstrombogens. Mit zunehmender Stromstärke sinkt die Brennspannung zunächst in der von allen freibrennenden Bögen her bekannten Weise bis zu einem bei etwa 150 Amp liegenden Minimum, um bei größeren

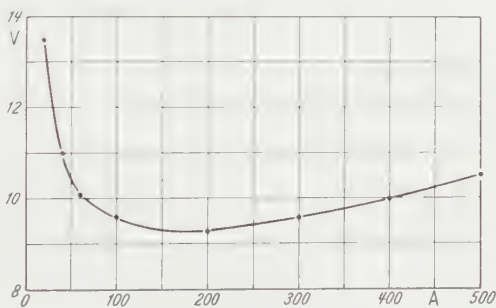


Fig. 3. Strom-Spannungscharakteristik des 2 mm-Argonbogens.

Stromstärken wieder langsam anzusteigen. Die Charakteristik des Stickstoffbogens zeigt das gleiche Verhalten, doch liegt das Brennspannungsminimum hier zwischen 200 und 300 Amp. In beiden Fällen verschiebt sich das Minimum mit zunehmender Bogenlänge zu kleineren Stromstärken. Auf die Deutung des Spannungsanstieges im Bereich großer Stromstärken kommen wir unten zurück.

Bis herunter zu 0,5 mm behält der Bogen seine axialsymmetrische Form zwischen den beiden Elektroden unverändert bei und erst bei noch kleinerer Bogenlänge wird die verbleibende Restsäule seitlich aus der Achse der beiden Elektroden abgedrängt. Die Brennspannung hängt

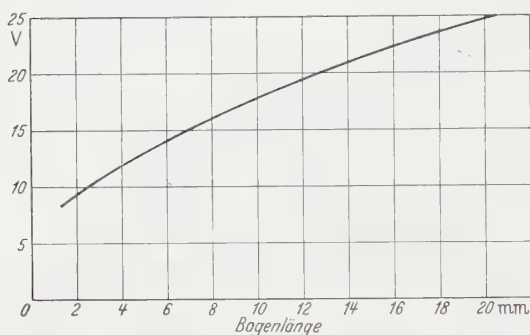


Fig. 4. Abhängigkeit der Brennspannung des 200 Amp-Argonbogens von der Bogenlänge.

nach unseren Untersuchungen nicht nur vom Ausmaß der Anodenkühlung, sondern anscheinend auch vom Betrag der Verunreinigung des Argons ab. Die bei 0,5 mm Bogenlänge, guter Anodenkühlung und ziemlich reinem Argon gemessene minimale Brennspannung beträgt beim Argonbogen 7,5 V. Da bei der angegebenen Bogenlänge von 0,5 mm immer noch ein von größeren Bogenlängen her extrapolierter Spannungsabfall von der Größenordnung eines Volt über dem verbleibenden Säulenrest liegen dürfte, folgt aus der gemessenen Brennspannung für die Summe von Kathoden- und Anodenfall dieses extrem kurzen Bogens ein Wert von $6,5 \pm 0,5$ V. Beim etwa 2 mm langen Stickstoffbogen lag die geringste gemessene Brennspannung mit 14 V zwar merklich höher als in Argon, aber noch eindeutig unter der Ionisierungsspannung des Trägergases. Messungen bei sehr kurzem Bogen waren durch lokales Schmelzen der Anode bei der hohen Stromdichte dieses Bogens erschwert. Aus einer Abschätzung des Säulengradienten folgt für die Summe von Kathoden- und Anodenfall ein Minimalwert von etwa 12 V. Diese liegt also eindeutig höher als bei dem entsprechenden Bogen in Argon.

Fig. 4 zeigt die Abhängigkeit der Brennspannung des Argonbogens von dessen Länge für die konstant gehaltene Stromstärke von 200 Amp. Man erkennt, daß die Extrapolation auf die Bogenlänge Null vom Verlauf des Gradienten im letzten Millimeter vor der Kathode abhängt, aber etwa auf den oben für die Summe von Kathoden- und Anodenfall gefundenen Wert hinführt. Aus Fig. 4 folgt ferner, daß die Bogenspannung auch bei größeren Bogenlängen ungewöhnlich niedrig bleibt, und

erst bei einer Länge von 7 mm den Wert der Ionisierungsspannung des Trägergases erreicht. Leider ist es nicht ohne weiteres möglich, aus Fig. 4 auf den Gradienten der Bogensäule zu schließen, weil wir Grund zu der Annahme haben, daß der Anodenfall von der Bogenlänge nicht unabhängig ist. Immerhin ist der Säulengradient in den kathodennahen Gebieten großer Stromdichte erwartungsgemäß höher als in den anodennahen Gebieten geringerer Stromdichte. Versuche, den Potentialverlauf zwischen den Elektroden in der von einem von uns früher verwendeten Weise mit Sonden abzutasten [2], haben bisher zu keinem schlüssigen Ergebnis geführt, da die Potentialdifferenz zwischen Sonde und Plasma in ihrer Temperaturabhängigkeit noch nicht sicher erfaßt werden konnte. Die Potentialsondenmessungen haben aber zweifelsfrei ergeben, daß der Potentialverlauf zwischen den Elektroden monoton ist, wie man es für einen thermischen Bogen erwarten sollte und nicht etwa Maxima und Minima zeigt.

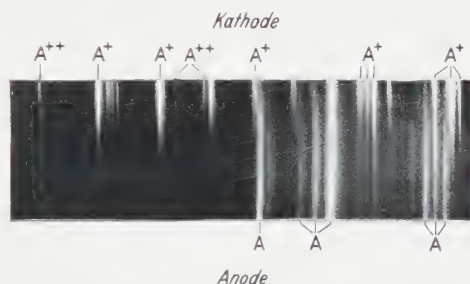


Fig. 5. Ausschnitt aus dem Spektrum des Argonbogens, aufgenommen bei zur Bogenachse parallelem Spektrographenspalt.

Über die Stromdichte haben wir bisher nur relativ grobe Abschätzungen auf Grund spektroskopischer Durchmesserbestimmungen ausgeführt. Danach haben wir 1 mm unter der Kathode (Gebiet höchster Temperatur) mit einer Stromdichte von etwa 2000 Amp/cm² zu rechnen. Zur Anode hin fällt die Stromdichte ab und erreicht an ihr bei sehr kurzem Bogen etwa 1000 Amp/cm², um beim 10 mm-Bogen auf Werte von einigen 100 Amp/cm² an der Anode abzufallen. Diese Daten sollen durch eine in der Entwicklung befindliche verbesserte Sondenmethode noch geprüft und erweitert werden.

4. Spektroskopische Analyse des Bogens.

In dem hauptsächlich untersuchten Stromstärkebereich oberhalb 100 Amp werden nur in den Außenbezirken die Linien des neutralen Argons emittiert, während in der Bogenachse und im gesamten kathodennahen Bereich von etwa 1 mm Ausdehnung nur die Linien des einfach und zweifach ionisierten Argons erscheinen (Fig. 5). Linien des dreifach ionisierten Argons sind in dem erfaßten Spektralbereich nicht bekannt, wohl dagegen Linien des dreifach ionisierten Stickstoffs, und diese wurden im 200 Amp-Stickstoffbogen auch gefunden. Bei diesen Angaben ist natürlich berücksichtigt, daß auf den Spektrographenspalt stets

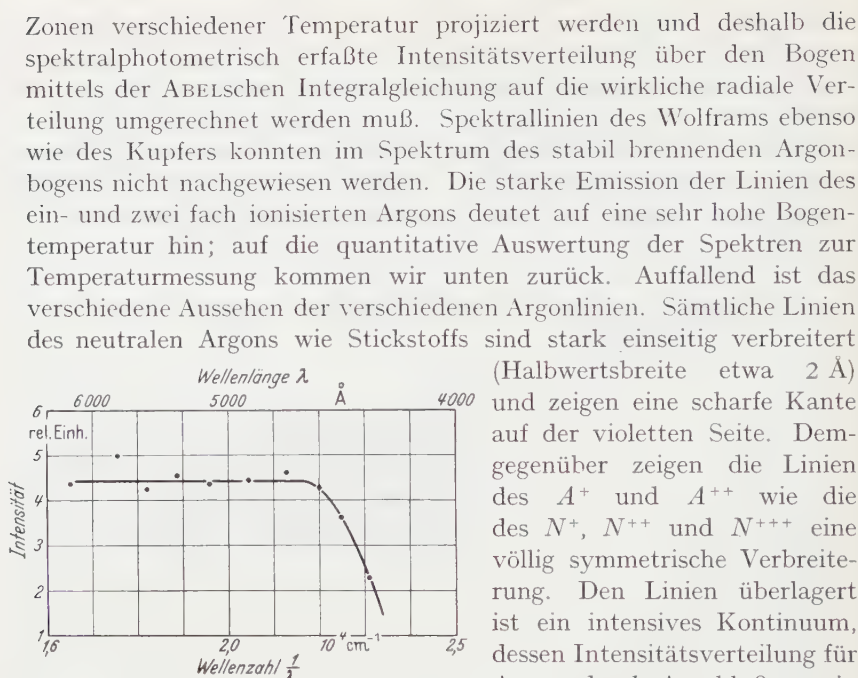


Fig. 6. Relative Intensitätsverteilung des Argon-Kontinuums bezogen auf gleiche Wellenzahlbereiche.

wurde. Gemäß Fig. 6 ist die auf gleiche Wellenzahlbereiche bezogene Intensität I_ν dieses Kontinuums vom langwelligen Ende bis 4300 Å konstant, um dann nach kürzeren Wellen zu scharf abzufallen. Das Kontinuum zeigt also ein Verhalten, wie man es für ein Elektronenbremskontinuum geringer optischer Dicke zu erwarten hat [3]. Die Intensitätsverteilung dieses Kontinuums ist nahe der Kathode und nahe der Anode annähernd gleich, obwohl die Achsentemperatur bei langem Bogen von der Kathode zur Anode hin stark abnimmt (30000 → 18000° K). Eine deutlich sichtbare blaue Färbung des Bogenkernes unterhalb der Kathode, die sich mit zunehmender Stromstärke in Richtung Anode ausbreitet, ist durch die Verschiedenheit des Linienspektrums bedingt: Im heißesten Säulengebiet kurz unterhalb der Kathode fehlen die Linien des neutralen Argons vollständig, und dort werden ausschließlich die bevorzugt im blauen Spektralgebiet liegenden Linien der verschiedenen Ionisationsstufen des Argons emittiert, während mit zunehmendem Abstand von der Kathode die Intensität dieser Linien abklingt und die des neutralen Argons die weißliche Bogenfarbe zu bestimmen beginnen.

5. Die Bestimmung der Temperatur in den verschiedenen Bogengebieten.

Die Temperaturmessungen beruhen auf der unten noch zu begründenden, unseres Erachtens durch unsere Ergebnisse bestätigten Annahme des lokalen thermischen Gleichgewichts und damit rein thermischer Anregung im gesamten Bogen. Mittels der bekannten Werte der Ionisierungsspannung des Argons und seiner höheren Ionisationsstufen wurde daher aus dem üblichen System von SAHA-Gleichungen die Zusammensetzung des Argonplasmas als Funktion der absoluten Temperatur berechnet [4]. Nach der so erhaltenen Fig. 7 ist das Auftreten intensiver Linien des A^{++} nur möglich, wenn die Temperatur in dem emittierenden Bereich weit über der für freibrennende Bögen bisher gefundenen Maximaltemperatur von etwa 12000°K liegt. Die Messung hat diesen Schluß bestätigt. Hierzu wurde der senkrecht stehende Bogen in verschiedenen Abständen von der Kathode auf dem horizontalen Spalt eines stigmatisch abbildenden 5,5 m Gitters von 120000 Strichen abgebildet und der Intensitätsverlauf von einer Anzahl Linien des A und A^{+}

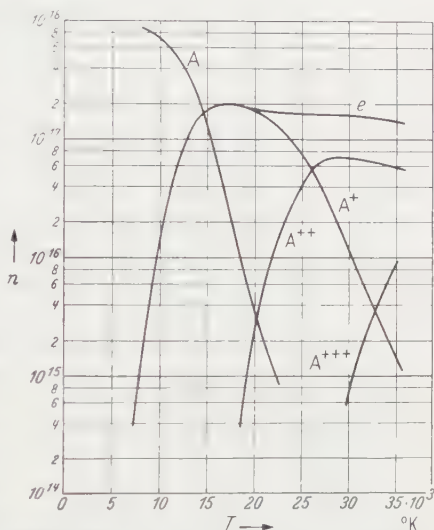


Fig. 7. Zusammensetzung des Argonplasmas bei Atmosphärendruck als Funktion der absoluten Temperatur.

über den Bogendurchmesser photometriert und mittels der ABELSchen Integralgleichung auf radialen Verlauf der Emission umgerechnet. Die Temperaturverteilung läßt sich dann nach einem den Astrophysikern schon lange bekannten, von LARENZ und BARTELS in die Bogenphysik eingeführten Verfahren [5] ermitteln. Man kann nämlich unter Benutzung der zur Berechnung der Fig. 7 verwendeten Formeln und der bekannten Anregungsspannung je einer Spektrallinie des A und A^{+} (bzw. N und N^{+}) deren relativen Verlauf der Emissionsintensität mit der Temperatur berechnen und erhält die in Fig. 8 gezeigten Kurven. Dabei geht die Anregungsspannung der Linie so wenig ein, daß sich das Intensitätsmaximum im ganzen Bereich der möglichen Anregungsspannungen um höchstens ± 300 verschieben kann. Die Kurven in Fig. 8 gelten also für alle gemessenen Linien. Ihr Verlauf kommt qualitativ dadurch zustande, daß zunächst mit steigender Temperatur die Zahl der angeregten Atome zunimmt, während jenseits einer charakteristischen, dem Intensitätsmaximum entsprechenden Temperatur die

Linienintensität dadurch abnimmt, daß infolge Ionisierung der emittierenden Atome oder Ionen deren Zahl wieder abnimmt. In unserem Bogen

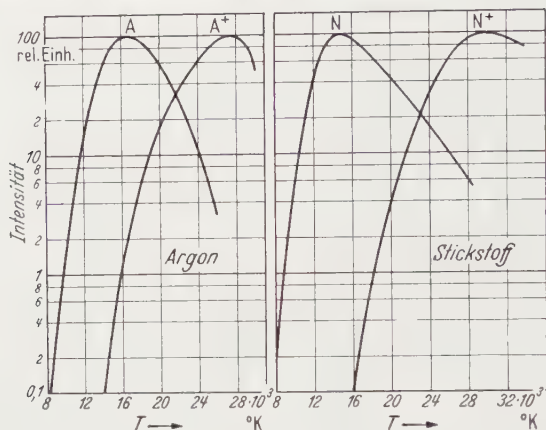


Fig. 8. Relative Abhängigkeit der Linienintensitäten von neutralem und einfach ionisiertem Argon sowie von neutralem und einfach ionisiertem Stickstoff von der absoluten Temperatur.

zeigte nun der radiale Intensitätsverlauf der Linien des neutralen Argons tatsächlich ein Maximum, das in einer kathodennahen Ebene etwa

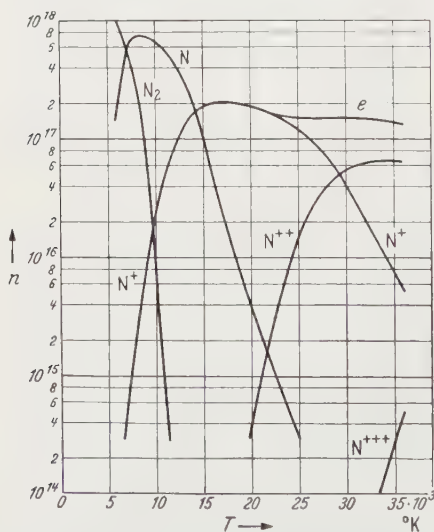


Fig. 9. Zusammensetzung des Stickstoffplasmas bei Atmosphärendruck als Funktion der absoluten Temperatur

1,5 mm, an der Anode 3 bis 3,5 mm von der Säulenachse entfernt lag. Nach Fig. 8 herrscht in dieser Zone also die Temperatur von 16000°K . Für die Linien des A^{+} ergab sich bei 500 Amp Bogenstromstärke nahe der Kathode ein Intensitätsmaximum wenige Zehntel Millimeter von der Bogenachse. Aus der Tatsache, daß dieser Zone nach Fig. 9 eine Temperatur von 28000°K entspricht, schließen wir auf eine Achsentemperatur von 30000°K , die wegen der Nähe zu der charakteristischen, genau bestimmbaren Temperatur von 28000°K auf wenige Prozent genau sein dürfte. Beim 200 Amp-Bogen fehlt an dieser Stelle das Maximum der

A^{+} -Linien, doch schließen wir aus dem unten zu besprechenden radialen Temperaturverlauf, daß die Achsentemperatur bei 25000°K liegen muß. Beim Stickstoff-Hochstrombogen liegen die Temperaturen in der gleichen

Höhe, wie ihre Bestimmung mit Hilfe zweier Linien ergab, deren relativen Intensitätsverlauf Fig. 8 zeigt. Beim 500 Amp-Stickstoffbogen z. B. liegt das 30000°-Maximum der N^+ -Linie 3437 Å etwa 0,2 mm von der Säulenachse entfernt. Fig. 9 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung des Stickstoffplasmas.

Mit der geschilderten Methode haben wir die 16000° K-Isotherme im 200 Amp-Argonbogen ziemlich genau festgelegt. Der Verlauf der Isothermen zwischen 16000 und 13000° K konnte aus der Messung der Halbwertsbreiten der Linien des neutralen Argons ermittelt werden. Bei der hohen Elektronen- und Ionendichte des Plasmas sind diese Linien nämlich wegen des quadratischen STARK-Effekts verbreitert, und diese Verbreiterung infolge der Wirkung des räumlich und zeitlich inhomogenen elektrischen Feldes, das die umgebenden Elektronen und Ionen am Ort des emittierenden Atoms erzeugen, ist bei großer Elektronendichte wesentlich größer als die normale Stoßverbreiterung. Nach der Theorie ist die photometrisch direkt meßbare Halbwertsbreite proportional der $4/3$ ten Potenz der Elektronendichte im Plasma, die ihrerseits wieder nach Fig. 7 eine eindeutige bekannte Funktion der Temperatur ist [6]. Aus der gemessenen Halbwertsbreite unserer Argonlinien in den verschiedenen Bogengebieten können wir also die Temperatur dieser Bogenbereiche bestimmen, nachdem wir die Methode geeicht haben. Nun folgt aus Fig. 7, daß die Elektronendichte oberhalb 16000° K praktisch konstant ist, und die 16000°-Isotherme haben wir aus dem Intensitätsmaximum der Ar-Linien bestimmt. Wir ordnen demgemäß die in der 16000°-Zone gemessene Halbwertsbreite von 2,4 Å dieser Temperatur zu und erhalten dann für alle kleineren Breiten die entsprechenden Temperaturwerte. Die Methode ist bis herab zu etwa 13000° K anwendbar; ihre untere Temperaturgrenze ist dadurch bestimmt, daß die normale Stoßverbreiterung relativ zur STARK-Effektverbreiterung eine merkliche Rolle zu spielen beginnt.

Über den Temperaturverlauf in den Außenzonen des Bogens haben wir mit einer völlig anderen Methode Aufschluß zu erhalten versucht. Röntgenblitzaufnahmen des Bogens, die Herr Dipl.-Phys. HERMANN im Werkstoffhauptlaboratorium der Siemens und Halske AG. in Berlin durchgeführt hat, gestatten nämlich, da die Absorption der verwendeten weichen Röntgenstrahlung von der Argongasdicke abhängt, den radialen Dichteverlauf des Argons in den Außenzonen des Bogens zu bestimmen und daraus die entsprechenden Temperaturwerte zu berechnen. Die Ergebnisse sämtlicher geschilderten Temperaturmeßmethoden sind in Fig. 10 zusammengestellt, in der das Temperaturfeld des 200 Amp-Argon-Hochstrombogens im Bereich unter 16000° K gezeichnet ist.

Der Verlauf der 12000° K-Isotherme im Bogen ist von besonderer Bedeutung, weil die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit des

Plasmas als Funktion der Temperatur (Fig. 11) ergeben hat, daß die Leitfähigkeit unterhalb 12000°K gegenüber der oberhalb 12000°K in größter Näherung vernachlässigt werden kann. Wir glauben also, daß der wesentliche Teil des elektrischen Stromes innerhalb des durch die 12000° -Isotherme begrenzten Bogengebietes fließt. Dementsprechend bezeichnen wir den Durchmesser der 12000° -Isotherme als den effektiven elektrischen Durchmesser des Bogens und bestimmen aus diesem interpolierten Wert und der bekannten Stromstärke die Stromdichtewerte, die wir vorne bereits angegeben haben.

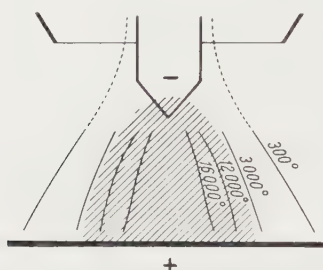


Fig. 10. Temperaturfeld des 200 Amp-Argonbogens von 10 mm Länge.

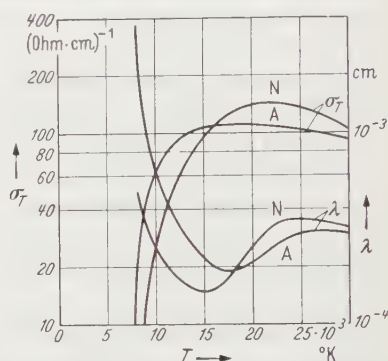


Fig. 11. Temperaturabhängigkeit der freien Elektronenweglänge λ_e und der elektrischen Leitfähigkeit σ für Argon und Stickstoff bei Atmosphärendruck.

Wie extrem die Plasmaverhältnisse im heißesten Punkt des 500 Amp-Bogens liegen, erkennt man, wenn man aus Fig. 7 die Zusammensetzung des Argonplasmas bei der gemessenen Maximaltemperatur von 30000°K entnimmt. Bei dieser Temperatur haben wir im Plasma je cm^3 $1,6 \cdot 10^{17}$ freie Elektronen, $7 \cdot 10^{16}$ A^{++} -Ionen, $1,1 \cdot 10^{16}$ A^{+} -Ionen und $1 \cdot 10^{15}$ A^{+++} -Ionen, während die Zahl der neutralen Argonatome je cm^3 um etwa eine Größenordnung geringer ist. 66% aller Plasmateilchen sind bei dieser Temperatur also freie Elektronen, 29% sind doppelt ionisierte Argonatome, 4,6% A^{+} -Ionen und praktisch der Rest A^{+++} -Ionen. Wir haben es hier also mit Verhältnissen zu tun, die im stationären Gleichgewicht sonst nur in stark eingeschnürten Bögen [4] sowie unter der Photosphäre von Fixsternen zu finden sind.

6. Beweis für thermisches Gleichgewicht im Bogen.

Mit den zur Ermittlung der hohen Achsentemperatur benutzten spektroskopischen Methoden erfassen wir genau genommen nur die Elektronentemperatur und müssen daher jetzt diskutieren, welchen Beweis wir für die Existenz echten thermodynamischen Gleichgewichts in den einzelnen Bogengebieten haben. Der Gedankengang ist der folgende: Bei der Temperatur T führen die Elektronen eine ungeordnete Wärme-

bewegung mit der mittleren Geschwindigkeit

$$v_{th} = \sqrt{\frac{3 k T}{m}}$$

aus, wobei sie jeweils nach der aus der Plasmazusammensetzung (Fig. 7) und den bekannten Wirkungsquerschnitten der positiven Ionen [7] berechenbaren mittleren freie Weglänge λ_e mit einem anderen Plasma- teilchen zusammenstoßen. Fig. 10 zeigt die berechnete Temperatur- abhängigkeit der freien Elektronenweglängen und der spezifischen Leit- fähigkeiten in Argon und Stickstoff. Diesen ungeordneten thermischen

Tabelle 1. Charakteristische Daten für das Argon- und Stickstoffplasma.
(Für die Zeilen 1 bis 6 stimmen die Daten für Stickstoff mit denen für Argon praktisch überein.)

	Argon		
Temperatur	30000° K	18000° K	12000° K
Mittlere thermische Energie in eV	4	2,4	1,6
Mittlere thermische Elektronengeschwin- digkeit v_{th} in cm/sec	$1,2 \cdot 10^8$	$7,8 \cdot 10^7$	$6,3 \cdot 10^7$
Mittlere Elektronendriftgeschwindigkeit in Feldrichtung v_E in cm/sec	$1,3 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^4$	$6,5 \cdot 10^4$
Mittlere freie Elektronenweglänge λ_e in cm	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Mittlere Stoßzahl je Elektron und sec . . .	$4 \cdot 10^{11}$	$3,9 \cdot 10^{11}$	$4,2 \cdot 10^{11}$
	Argon		Stickstoff
Massenverhältnis Elektron/Atom	$1,4 \cdot 10^{-5}$		$4 \cdot 10^{-5}$
Ionisierungsspannung in eV			
$A \rightarrow A^+$ bzw. $N \rightarrow N^+$	15,76		14,15
$A^+ \rightarrow A^{++}$ bzw. $N^+ \rightarrow N^{++}$	27,64		29,41
$A^{++} \rightarrow A^{+++}$ bzw. $N^{++} \rightarrow N^{+++}$	40,94		47,36

Bewegungen überlagert ist eine Driftbewegung im elektrischen Feld E , deren Geschwindigkeit aus der ebenfalls berechenbaren Elektronen- beweglichkeit b_e zu

$$v_E = b_e E$$

folgt. Aus den in Tabelle 1 angegebenen Daten ergibt sich, daß die thermische Geschwindigkeit der Elektronen bei 30000° K rund 1000mal größer ist als ihre Driftgeschwindigkeit im elektrischen Feld. Um also in Feldrichtung die Strecke λ_e vorzurücken und dabei aus dem Feld die Energie $\lambda_e eE$ zu entnehmen, muß ein Elektron im Mittel 1000 Zusammen- stöße erleiden. Nun kann es bei jedem Stoß mit einem Argonatom bzw. -ion nach den Stoßgesetzen den Bruchteil $2m_e/M_A=2,8 \cdot 10^{-5}$ seiner Energie übertragen. Thermisches Gleichgewicht muß also dann vorliegen, wenn das Elektron in diesen 1000 Stößen mehr Energie auf die schweren Plasmateilchen zu übertragen vermag, als es in der gleichen

Zeit aus dem Feld entnimmt. Aus Tabelle 1 ersieht man, daß ein Elektron bei der Temperatur von 30000 K im Mittel in jedem Stoß $1,1 \cdot 10^{-1}$ eV auf ein schweres Plasmateilchen übertragen kann, bei 1000 Stößen also 0,11 eV. Da es in der gleichen Zeit im Mittel um eine freie Weglänge $\lambda_e = 3 \cdot 10^{-4}$ cm in Feldrichtung vorrückt, und dabei aus dem Feld den Energiebetrag $e\lambda_e E$ entnimmt, haben wir thermisches Gleichgewicht zu erwarten, solange in unserem Bogen

$$e\lambda_e E < 0,11 \text{ eV},$$

d. h. die Feldstärke kleiner als 350 V/cm ist. An der Anode mit $T = 18000^\circ \text{ K}$ ergibt die gleiche Abschätzung eine Grenzfeldstärke von 600 V/cm. Diese Bedingungen sind offensichtlich im gesamten Bogen mit Ausnahme höchstens der letzten freien Weglänge vor den beiden Elektroden mit Sicherheit erfüllt. Nun könnte man gegen diese Rechnung einwenden, daß ihr die unter der Annahme des thermischen Gleichgewichts berechnete Plasmazusammensetzung (Fig. 7) zugrunde gelegt worden ist. Sollten aber Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht vorhanden sein, so könnten diese bei gegebener Elektronentemperatur nur in Richtung geringerer Gastemperatur, d. h. größerer Argondichte und damit kleinerer freier Weglängen λ_e liegen. Dadurch aber würde die Zahl der den thermischen Ausgleich bewirkenden Elektronenstöße mit Argonteilchen relativ zu der obigen Rechnung noch vergrößert, und der Ausgleich zwischen Elektronen- und Gastemperatur noch besser werden. Die unserer ganzen Arbeit zugrunde liegende Annahme der Existenz lokalen thermischen Gleichgewichts im Bogen ist also sicher berechtigt.

7. Verhalten des Argon-Hochstrombogens bei Wechselstrom. Gleichrichtereigenschaft des Bogens.

Alle bisher behandelten Untersuchungen am Argon-Hochstrombogen beziehen sich auf den mit Gleichspannung betriebenen Bogen, weil nur in ihm die verschiedenen Bogengebiete klar getrennt im stationären Gleichgewicht beobachtet werden können. Der Bogen brennt aber auch mit Wechselstrom, vorausgesetzt, daß die Stromstärke oberhalb eines von der Bogenlänge abhängigen Mindestwertes bleibt, der für einige Millimeter Bogenlänge bei etwa 50 Amp liegt. Die spektroskopische Untersuchung dieses Wechselstrombogens ergab, daß die Plasmazusammensetzung von der des Gleichstrombogens nicht wesentlich verschieden ist. Erwartungsgemäß zeigt der Bogen einen sehr ausgeprägten Gleichrichtereffekt, indem er nur in der Wechselstromhalbperiode wieder zündet, in der die glühende Wolframspitze Kathode ist, während er in der jeweils anderen Halbperiode wegen der intensiven Kühlung der Kupferanode bei nicht zu hoher Spannung bzw. nicht zu kurzem Bogen

nicht zünden kann. Die am Bogen liegende Wechsellspannung zeigt daher den in Fig. 12 gezeigten Verlauf. Da der Bogen bei einer angelegten Wechsellspannung von 220 V in der Brennperiode mit einer Spannung von wenig über 8 V brennt, stellt er einen Gleichrichter dar, dessen Wirkungsgrad über 96% liegt und die Gleichrichtung von Leistungen bis über 100 kW (beispielsweise 380 V 300 Amp) ermöglicht.

8. Zum Mechanismus des Hochtemperaturbogens niedriger Brennspannung.

Wir haben nun noch zu untersuchen, was man zur Zeit über den Mechanismus des beschriebenen Hochstrombogens sehr hoher Temperatur und sehr geringer Brennspannung aussagen kann. Wir glauben, daß die hohe Temperatur und die niedrige Brennspannung ursächlich miteinander verknüpft sind und wir diesen Bogen als einen bisher noch nicht diskutierten Extremfall eines thermischen Bogens ansehen müssen.

Der Ersatz der durch Abwanderung und Rekombination verlorengehenden Ladungsträger muß durch thermische Ionisation erfolgen, weil bei den gemessenen Brennspannungen die Potentialdifferenzen über eine freie Weglänge auch in den Fallgebieten weit unter der ersten Anregungsspannung liegen und darum an keiner Stelle im Bogen Feldionisation (auch nichtstufenweise) eintreten kann. Aus der mittleren thermischen Energie der Elektronen von 4 eV im Gebiet höchster Temperatur aber folgt unter Berücksichtigung der MAXWELL-Verteilung, daß 2% aller Elektronen eine kinetische Energie besitzen, die die Ionisierungsenergie des neutralen Argons übersteigt, und jedes dieser Elektronen führt beim Fortschreiten in Feldrichtung je Millimeter $6 \cdot 10^5$ Stöße mit Argon-Atomen bzw. Ionen aus, so daß selbst bei der Annahme, daß der gesamte radiale Energieverlust von einer Trägerdiffusion herrührt, die Stoßzahl zur Erhaltung der Trägerdichte ausreicht. Der Bogenmechanismus muß lediglich dafür sorgen, daß die hohe Temperatur auch erhalten bleibt. Die radial aus der Bogensäule abströmende Energie wird wie üblich (ELENBAAS-HELLER-Theorie) durch die von der Säule aus dem elektrischen Feld aufgenommene Energie ($J \cdot U_s$) ersetzt. Wegen der Drift der Elektronen im elektrischen Feld strömen aber ferner dauernd Elektronen hoher Temperatur aus der Säule in die Anode ein, während von der Kathode solche niedriger Temperatur nachgeliefert werden. Letztere müssen folglich auf die hohe Bogen Temperatur aufgeheizt werden, wozu

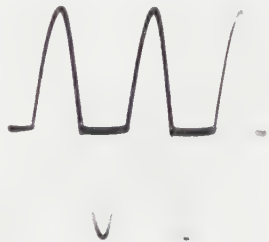


Fig. 12. Oszillogramm der am gleichrichtenden Argon-Wechselstrombogen liegenden 220 V-Spannung. (Die nichtgleichgerichtete Klemmenspannung ist als schwache Kurve überlagert.)

je Elektron die mittlere Energie von 4 eV erforderlich ist. Wir schließen daraus, daß der Kathodenfall mindestens 4 V betragen muß¹, aber auch nicht wesentlich höher zu sein braucht, in Übereinstimmung mit unserem Ergebnis, daß selbst bei sehr kurzem Bogen für die Summe von Kathoden- und Anodenfall etwa 6 V zur Verfügung stehen.

Daß nach dieser Überlegung der Kathodenfall von der Plasmatemperatur vor der Kathode und damit von der Stromstärke abhängen muß, dürfte teilweise den oben erwähnten Befund (Fig. 3) erklären, daß im Bereich größerer Stromstärken die Bogenbrennspannung mit der Stromstärke leicht zunimmt. Für diesen Effekt muß mit verantwortlich sein die aus Fig. 11 hervorgehende geringe Abnahme der elektrischen Plasmaleitfähigkeit bei sehr hoher Temperatur. Sie beruht darauf daß mit zunehmendem Ionisierungsgrad die Elektronenbremsung in zunehmendem Maß durch die Ionen mit ihrem großen Stoßquerschnitt statt durch die neutralen Atome mit ihrem geringen RAMSAUER-Querschnitt erfolgt.

Über die Verhältnisse an der Kathode wissen wir zunächst aus der Beobachtung, daß wir es mit einem brennflecklosen Bogen zu tun haben, bei dem nach ECKER und BAUER [8] die Wolframkathode in der Lage ist, die erforderliche Elektronenstromdichte von maximal 10^4 Amp/cm² thermisch zu emittieren. Die dazu erforderliche Aufheizung der Kathode auf eine Temperatur von knapp 3000° K erfolgt im allgemeinen durch die am kathodenseitigen Ende der Säule thermisch erzeugten positiven Ionen, die im Kathodenfall beschleunigt werden und dann an der Kathode ihre kinetische und potentielle Energie abgeben. Die Energiebilanz zeigt für diesen Fall, daß im Kathodenfallgebiet etwa 20% des Stromes (beim 200 Amp-Bogen also 40 Amp) durch Ionen getragen werden, der Rest durch Elektronen. Die am kathodenseitigen Ende der Säule für die Erzeugung der Ionen aufzuwendende Leistung von rund 800 W wird also durch die Ionen zur Kathode transportiert und deckt dort die Austrittsarbeit für den thermischen Elektronenstrom von 160 Amp. Bei dieser Rechnung wird angenommen, daß die sonstigen Verluste der glühenden Kathode (Strahlung und Wärmeleitung) durch andere Mittel als die Ionen, insbesondere durch Strahlung aus der Säule, gedeckt werden. Dieser übliche Kathodenmechanismus des thermischen Bogens (ebenso wie der Anodenmechanismus) wird nun beim Hochtemperaturbogen dadurch modifiziert, daß beide Fallgebieten von schnellen thermischen Elektronen aus den benachbarten Säulengebieten

¹ Eine ähnliche Abschätzung des Kathodenfalls für eine Niederdruckentladung hoher Elektronentemperatur, aber niedriger Gastemperatur ist in einer älteren, aus äußeren Gründen erst demnächst zur Veröffentlichung gelangenden Arbeit von K. SIEBERTZ durchgeführt worden. Vgl. auch die neue Arbeit von BIONDI, M.: Phys. Rev. **93**, 1136 (1954).

sozusagen überschwemmt werden. Dieser bei gewöhnlichen Bögen vernachlässigbare Effekt muß hier eine entscheidende Rolle spielen, weil die Spannungsabfälle in den beiden Fallgebieten kleiner oder von der gleichen Größenordnung sind wie die mittlere thermische Energie der Elektronen. Durch diese Überschwemmung der Fallgebiete mit thermischen Elektronen werden einerseits die Raumladungsverhältnisse in den Fallgebieten wesentlich verändert (insbesondere die positive Raumladung im Kathodenfallgebiet verkleinert), und andererseits wird durch klassische Wärmeleitung der Elektronen hoher Temperatur den beiden Elektroden zusätzlich Energie zugeführt. Dieser letztere Effekt ist besonders an der Kathode interessant und neu, wo eine große Zahl der energiereichsten thermischen Elektronen gegen das Feld des Kathodenfalles anlaufend in diesen eindringen und mit zum Teil erheblicher Energie die Kathode treffen können. Leider sind die Verhältnisse quantitativ noch schwer zu übersehen, weil sie entscheidend von der noch unbekannten Temperatur des Plasmas dicht vor den Elektroden abhängen, wo es Wärmeleitungsgebiete geben muß, in denen die Temperatur von den hohen Werten der Säule auf die relativ sehr niedrigen der Elektroden abfällt. Als Ursache für die hohe Temperatur kann anscheinend nur ein äußerst geringes Wärmeleitvermögen des Plasmas, wenigstens in einem gewissen Temperaturbereich, angesehen werden. Darauf deutet auch die Tatsache, daß in wasserstabilisierten Bögen ⁴⁾ zur Erzielung dieser Temperatur der 40 bis 50fache Energieumsatz je cm³ erforderlich ist. Wir hoffen, in einer späteren Mitteilung auf das Problem der Wärmeleitung in den Randgebieten, d.h. vor den Elektroden ebenso wie zur umgebenden kühlen Atmosphäre hin, näher einzugehen und dann auch eine quantitativere Diskussion des Mechanismus unseres Hochtemperaturbogens liefern zu können.

Für Hilfe bei den der Arbeit zugrunde liegenden Messungen, Aufnahmen und Auswertungen danken wir Fräulein B. MIETH, für aufschlußreiche Diskussionen den Herren Dr. MAECKER, Dr. MÜLLER und Dr. PETERS.

Literatur.

- [1] BUSZ, G., u. W. FINKELNBURG: *Naturwiss.* **21**, 550 (1953). — [2] FINKELNBURG, W., and S. M. SEGAL: *Phys. Rev.* **80**, 2, 258. — [3] HAHN, O. TH., u. W. FINKELNBURG: *Z. Physik* **122**, 36 (1944). — MAECKER, H., u. T. PETERS: Erscheint demnächst in *Z. Physik*. — [4] BURHORN, F., H. MAECKER u. T. PETERS: *Z. Physik* **131**, 28 (1953). — [5] LARENZ, R. W.: *Z. Physik* **129**, 315, 327 (1953). — [6] UNSÖLD, A.: *Physik der Sternatmosphären*. Berlin 1938. — [7] MAECKER, H., u. T. PETERS: *Z. phys. Chem.* **198**, H. 5/6 (1951). — [8] BAUER, A.: *Z. Physik* **138**, 35 (1954). — ECKER, G.: *Z. Physik* **136**, 556 (1954).

Erlangen, Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG.

Eine Bestimmung des reflektierten Anteils der Sekundärelektronenemission von Kupfer und Gold.

Von

F. SPEER.

Mit 8 Figuren im Text.

(Eingegangen am 8. Mai 1954.)

Es wird der reflektierte Anteil der Sekundärelektronenemission von Cu- und Au-Aufdampfschichten bei Primärspannungen zwischen 200 und 3000 V nach einer früher von GOBRECHT und SPEER angegebenen Methode bestimmt. Die innerhalb des kugelförmigen Auffängers bei Gegenfeldern festgestellte Raumladung beeinflusst die Stromverteilung und wird durch einen Abschirmfaktor beschrieben, dessen Größe und Abhängigkeit von der Gegenspannung berechnet wird. Diese Berechnung erfolgt unter der Annahme, daß sich der Abschirmfaktor nicht mit der Primärspannung ändert. Es zeigt sich, daß bei mittleren Primärspannungen etwa 40% aller Sekundärelektronen Energien über 50 eV besitzen. Der Anschluß an entsprechende Messungen anderer Autoren ist befriedigend.

Einleitung.

Unter dem reflektierten bzw. rückdiffundierten Anteil der Sekundärelektronenemission (SE-Emission) wollen wir den prozentualen Anteil an der Gesamtausbeute δ^+ verstehen, der von SE herrührt, deren Energie groß gegenüber der des Maximums der Energieverteilung der SE ist. Bei Anwendung einer Gegenfeldmethode ist der reflektierte Sekundäranteil entsprechend mehr oder minder willkürlich von der Gegenspannung abhängig.

Während für niedrige Primärspannungen (bis 150 V) zahlreiche Messungen der Energieverteilung der SE vorliegen, und während PALUEL [1] bzw. TRUMP und VAN DE GRAAF [2] den reflektierten Sekundäranteil für verschiedene Substanzen bei sehr hohen Primärspannungen (2 bis 20 bzw. 50 bis 300 kV) bestimmt haben, existiert in dem mittleren Spannungsbereich bis etwa 3000 V außer den 1928 von STEHBERGER [3] veröffentlichten Messungen und einer kurzen neueren Notiz von STERNGLASS, FREY und GRANNIS [4] praktisch kein Beobachtungsmaterial.

Weitere Untersuchungen erscheinen schon deshalb angebracht, weil die schnellen SE einerseits, z.B. bei theoretischen Überlegungen, häufig vernachlässigt werden, andererseits aber z.B. die von RUDBERG [5] angegebenen Energieverteilungskurven bei 150 V Primärspannung für den Anteil der SE mit Energien über 50 eV den beträchtlichen Wert von etwa 30% ergeben.

GOBRECHT und SPEER [6] haben in einer früheren Arbeit eine spezielle Gegenfeldmethode zur Bestimmung des reflektierten Sekundäranteils angegeben. Diese Methode unterscheidet sich von den bisher angewandten hauptsächlich dadurch, daß die durch die reflektierten Elektronen am Kollektor ausgelösten Wandelektronen nicht experimentell mehr oder weniger unterdrückt werden, sondern bei der Analyse der Ergebnisse voll berücksichtigt werden. Die vorliegende Untersuchung stellt als Fortsetzung dieser Arbeit eine Anwendung und den Ausbau dieser Methode auf Kupfer- und Goldaufdampfschichten dar.

1. Apparatur.

Die wesentliche Voraussetzung für die in [6] näher beschriebene Methode besteht in der völligen Gleichheit der Oberflächen von Sekundärstrahler und kugelförmigem Kollektor (Käfig) hinsichtlich der SE-Emission. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde gemäß Fig. 1 eine magnetisch verschiebbare Aufdampfvorrichtung derart angeordnet, daß vor den Messungen der gleichfalls magnetisch verschiebbare Sekundärstrahler und die Innenseite des Käfigs mit dem zu untersuchenden Metall gleichzeitig bedampft werden konnten. Die durch die Stromzuführungen bedingten „Aufdampfschatten“ lagen in der unbeteiligten linken Kugelhälfte. Hier befand sich auch ein Fenster zur Kontrolle des Aufdampfvorgangs, der in zwei Schritten bis zur Undurchsichtigkeit des Fensters ausgedehnt wurde.

Nach beendeter Aufdampfung wurde die Aufdampfvorrichtung aus der Kugel zurückgezogen und anschließend der Sekundärstrahler in die Käfigmitte gebracht.

Die Aufdampfungen und Messungen wurden nach mehrstündigem Ausheizen mit einem HF-Sender bis zu schwacher Rotglut bei laufender Hg-Diffusionspumpe vorgenommen. Während der Messungen war das Vakuum stets besser als $5 \cdot 10^{-7}$ Torr. Der Reinheitsgrad der aufgedampften Metalle betrug je 99,8%.

2. Die Gegenfeldausbeute von Kupfer und Gold.

a) Meßergebnisse.

Unter der Gegenfeldausbeute wollen wir analog zur normalen SE-Ausbeute den auf den Primärstrom bezogenen Sekundärstrom in

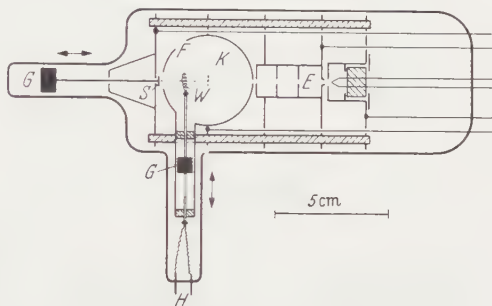


Fig. 1. Schema der Meßröhre. G Eisengewichte zur magnetischen Verschiebung; S Sekundärstrahler; W Aufdampfwendel; K Käfig; F Beobachtungsfenster; E Elektronenstrahlensystem; H Stromzuführung zum Aufdampfen.

Abhängigkeit von der Primärspannung V_p verstehen, wenn an den Käfig statt einer Saugspannung eine Gegenspannung gelegt wird. Fig. 2 und 3 zeigen je die normale SE-Ausbeute δ^+ bei einer Saugspannung von 40 V, die Gegenfeldausbeuten δ^- bei den Gegenspannungen 30, 40 und 60,

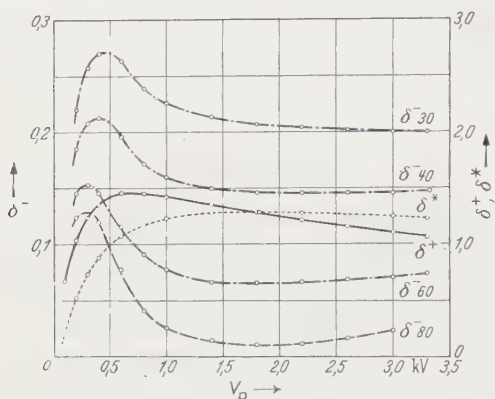


Fig. 2. Ausbeutekurven von Cu. δ^+ SE-Ausbeute; δ^* Wandausbeute (berechnet); δ^- Gegenfeldausbeuten (beachte den Ordinatenmaßstab!) bei verschiedenen Gegenspannungen U_K in Abhängigkeit von der Primärspannung V_p .

Bei beiden Metallen wurden hintereinander je zwei Aufdampfungen und zwei Messungen vorgenommen, wobei auch die anfängliche, geringe Schichtdicke ausreichte, den Einfluß der Unterlage auszuschalten. Die

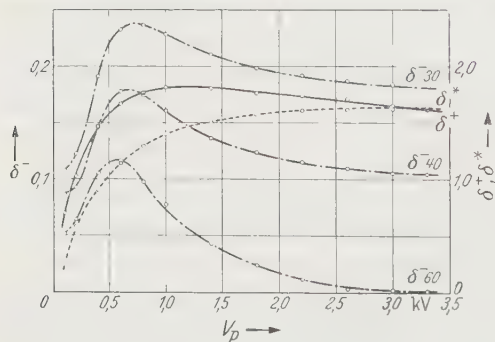


Fig. 3. Ausbeutekurven von Au. Bezeichnungen wie in Fig. 2.

Ursache kommt eine Gasbeladung (Getterwirkung) nur teilweise in Frage, daneben dürfte die Struktur der Aufdampfschichten eine gewisse Rolle spielen. Da die Unterlage poliert war, handelte es sich nach dem Bedampfen um optisch glatte Flächen, während bei den üblicherweise untersuchten kompakten Metallproben im allgemeinen eine ausbeute-mindernde Oberflächenrauigkeit zurückbleibt.

bei Kupfer auch 80 V, sowie die aus dem δ^+ -Verlauf berechnete Wandausbeute δ^* , auf die weiter unten eingegangen wird.

Die Gegenfeldausbeute ist noch kein direktes Maß für den reflektierten Anteil. Es läßt sich, insbesondere bei höheren V_p , stets eine Gegenspannung angeben, für die die Gegenfeldausbeute zu Null wird und für höhere Gegenspannungen dann negative Werte annimmt.

Meßwerte der beiden Einzelmessungen fielen bis auf unwesentliche Streuungen praktisch zusammen.

Die maximale SE-Ausbeute beider Metalle liegt höher als die in der Literatur nach WARNECKE [7] zitierten Werte; und zwar Kupfer um 12% und Gold um 24%. Diese starken Abweichungen sind mehrfach bestätigt worden; als

Aus dem glatten Kurvenverlauf der Gegenfeldausbeute ist zu schließen, daß die Versuchsgenauigkeit eine Vergrößerung der Ordinatenwerte auf das 10fache durchaus zuläßt.

Im Gegensatz zu der früher [6] angegebenen Beobachtung stellte sich hier einwandfrei heraus, daß die Gegenfeldausbeute, abweichend vom Verhalten der normalen SE-Ausbeute, zwar sehr schwach, aber außerhalb der Fehlergrenzen linear vom Primärstrom i_p abhängt. Die entstehenden Geraden sind zwar in ihrer Lage je nach der Gegenspannung U_K und der Primärspannung V_p verschieden, doch besitzt die Steigung dieser Geraden im gesamten U_K - und V_p -Bereich praktisch den gleichen konstanten Wert.

Es ist daher möglich, für jede Meßreihe eine einheitliche Reduzierkurve (Fig. 4) anzugeben; denn nach dieser Erkenntnis ist es selbstverständlich erforderlich, die Gegenfeldausbeute stets beim gleichen Primärstrom zu messen, bzw. auf einen solchen zu beziehen. Als vernünftigste Lösung bietet sich die Extrapolation auf den Wert $i_p=0$ an. In diesem Fall ist von der gemessenen Gegenfeldausbeute ein von i_p abhängiger, kleiner Wert abzuziehen. Dies ist in den Fig. 2 und 3 gemäß Fig. 4b geschehen.

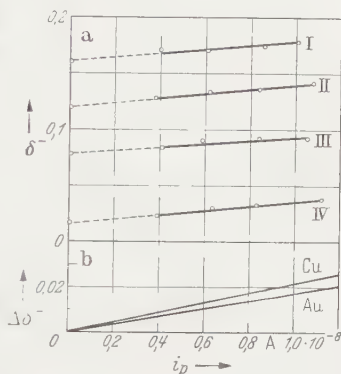


Fig. 4 a u. b. a Abhängigkeit der Gegenfeldausbeute vom Primärstrom bei Au. I: $V_p=1000$, $U_K=40$; II: $V_p=2000$, $U_K=40$; III: $V_p=1000$, $U_K=60$; IV: $V_p=2000$, $U_K=60$ V. b Reduzierkurven für Cu und Au zur Extrapolation der Gegenfeldausbeute auf $i_p=0$. Die Differenzen sind von den Meßwerten abzuziehen.

b) Bemerkungen zur Meßmethodik.

Wie früher [6] ausführlich begründet, lagen Käfig und Anodenblendensystem stets beide auf Nullpotential. Es wurde nur das Potential des Sekundärstrahlers geändert und die Primärspannung entsprechend nachgeregelt. Da Sekundärstrahler und Käfig aus identischem Material bestehen, können prinzipiell keinerlei Schwierigkeiten durch etwaige Kontaktpotentiale auftreten. Die Elektronenströme lagen in der Größenordnung von 10^{-8} A. Da die gesamte Messung erhebliche Zeit beansprucht und die Aufdampfschichten unter der Wirkung des Elektronenbeschusses ausbeuteändernde Veränderungen erfahren, ist die Reihenfolge der Einzelmessungen nicht gleichgültig. Es ist bei der niedrigsten Primärspannung zu beginnen; für diese sind die SE-Ausbeute und die Gegenfeldausbeute bei zunehmender Gegenspannung soweit zu messen, bis δ^- annähernd Null geworden ist. Dies ist für nicht zu niedrige V_p bei Gegenspannungen zwischen 50 und 100 V der Fall. Erst dann wird die nächsthöhere Primärspannung eingestellt, und der Vorgang wiederholt sich.

Wird dagegen erst die gesamte SE-Ausbeutekurve bis zu den höchsten Primärspannungen durchlaufen und danach entsprechend die einzelnen Gegenfeldausbeuten, so ist die Schicht bis zur größten Eindringtiefe der Primärelektronen bereits verändert, wenn irgendein V_p -Wert erneut eingestellt wird. Diese Schwierigkeit könnte prinzipiell durch Verwendung einer oszillographischen Methode mit kurzen Meßzeiten vermieden werden; doch ist die Genauigkeit der Einzelmessungen erheblich größer, so daß sie in diesem Falle vorzuziehen sind.

Nach den Hauptmessungen wird die Reduzierkurve (Fig. 4) für mehrere Primärspannungen und Gegenspannungen aufgenommen, wobei die Messungen bei großem i_p genauer sind, die mit kleinerem i_p jedoch näher am Nullpunkt liegen, auf den extrapoliert werden soll. Die Extrapolation ist nicht schwierig, da die Punkte sehr gut auf einer Geraden liegen. Es genügen vier auseinanderliegende Punkte.

Die Berechnung der Wandausbeute δ^* aus der SE-Ausbeute erfolgte durch Anwendung der SIMPSON-Regel bei einer Schrittweite von 50 V mit ausreichender Genauigkeit numerisch. Der sich für ein bestimmtes V_p ergebende δ^* -Wert wird bei $(V_p + U_K)$ eingetragen, da gemäß Gl. (1), S. 230 der für $(V_p - U_K)$ errechnete Wert an die Stelle V_p gehört. In den Fig. 2 und 3 wurde die Gegenspannung $U_K = 50$ V zugrunde gelegt.

3. Berücksichtigung der Käfigraumladung.

Als Folge eines zunehmenden Gegenfeldes gelangen gemäß der Energieverteilung der SE (bei konstantem Primärstrom) SE in stetig abnehmender Anzahl zum Käfig. Für Gegenspannungen $U_K > 30$ V definieren wir alle Elektronen mit Energien oberhalb $e U_K$ als reflektierte Elektronen (RE), während alle langsameren Elektronen, deren Energie nicht zur Überwindung des Gegenfeldes ausreicht, weiterhin als SE bezeichnet werden. Der Wert $e U_K$ bildet also die variable Grenze zwischen den langsamen SE und den schnellen RE.

Die RE lösen am Käfig mit der Ausbeute δ^* Wandelektronen aus. Wie in [6] näher ausgeführt, stellt der δ^* -Verlauf in Abhängigkeit von V_p den jeweiligen Mittelwert der SE-Ausbeute von Null bis zu der betrachteten Primärspannung V_p dar, wobei von der oberen Grenze der Betrag der Gegenspannung U_K abzuziehen ist:

$$\delta^* = \frac{1}{V_p - |U_K|} \int_0^{V_p - |U_K|} \delta(V_p) dV. \quad (1)$$

Die obere und untere Grenze des Integrals in Gl. (1) schließen den Energiebereich der auf den Käfig treffenden RE genau ein. Diese Näherung ist jedoch nur bei annähernder Gleichverteilung der RE über den gesamten Energiebereich, also oberhalb U_K etwa 30 V zulässig.

Die Wandelektronen fliegen unter der Wirkung des Gegenfeldes auf den Sekundärstrahler zurück und schwächen den Strom, der allein von den RE her zu erwarten wäre:

$$\delta^- = \delta_R (1 - \delta^*) \quad (2)$$

(δ^- = Gegenfeldausbeute, δ_R = reflektierter Sekundäranteil).

Die SE besitzen von Null und untereinander verschiedene Austrittsgeschwindigkeiten und fliegen daher zunächst ebenfalls auf den Käfig zu. Hierbei werden sie jedoch durch das Gegenfeld so stark verzögert, daß sie bereits vor Erreichen der Käfigwand ihre Energie verloren haben und zum Sekundärstrahler zurückkehren.

Dieser Vorgang hat, besonders bei Elektronenenergien in der Nähe von eU_K eine relativ große Verweilzeit und damit die Ausbildung einer negativen Raumladung im Käfigraum zur Folge. Die Raumladung wirkt auf das Gegenfeld abschirmend und beeinflußt dadurch folgende Faktoren:

1. Die von den RE am Käfig ausgelösten Wandelektronen diffundieren zum Teil zum Käfig zurück, da das auf sie im Sinne eines Absaugfeldes wirkende Gegenfeld geschwächt worden ist.

2. Diese zurückdiffundierenden Wandelektronen verstärken ihrerseits die Raumladung und damit die Abschirmwirkung, da auch bei diesem Vorgang große Verweilzeiten auftreten.

3. Die Grenze zwischen den SE und RE, ursprünglich definitionsgemäß U_K , verschiebt sich zu größeren Spannungen hin, da RE mit Energien wenig über eU_K den Käfig infolge der Raumladung tatsächlich noch nicht erreichen können.

Diese Überlegungen zwingen zu einer Modifizierung der Gl. (2). Während zunächst der gesamte Wandelektronenstrom vom RE-Strom abgezogen wurde, müssen wir nun durch den Faktor $(1 - A)$ berücksichtigen, daß ein Teil der Wandelektronen auf den Käfig zurückkehrt. A besitzt die Bedeutung eines Abschirmfaktors; $A = 1$ bedeutet völlige Abschirmung, d.h. kein Wandelektron erreicht den Sekundärstrahler, $A = 0$ liefert dagegen als Grenzfall Gl. (2), wenn keine Abschirmung auftritt. Zur Vereinfachung setzen wir $(1 - A) = a$, wollen uns jedoch bei allen Überlegungen auf den anschaulicheren Abschirmfaktor A beziehen. Gl. (2) ändert sich also in:

$$\delta^- = \delta_R (1 - a \delta^*) \quad a = 1 - A. \quad (3)$$

Punkt 3 der durch die Raumladung verursachten Änderungen beeinflußt die Berechnung der Wandausbeute durch die scheinbare Vergrößerung von U_K in Gl. (1). Dieser Punkt soll unten diskutiert werden.

Abgesehen davon, daß der Verlauf der Gegenfeldausbeute in Abhängigkeit von U_K die Einführung des Abschirmfaktors nahelegt, bietet die in Fig. 4 gezeigte Abhängigkeit der Gegenfeldausbeute vom Primärstrom eine direkte experimentelle Rechtfertigung. Der Zunahme von δ^- mit i_p (d.h. mit der Elektronendichte im Käfig) entspricht cet. par. eine Zunahme des Abschirmfaktors.

Zur Extrapolation der in Fig. 4 aufgetragenen Geraden ist in diesem Zusammenhang noch zu bemerken, daß bei verschwindendem Primärstrom i_p auch der Sekundärstrom und die Ausbeutefaktoren zu Null werden. Die beobachtete lineare Abhängigkeit bedeutet, daß i_p von einem sehr kleinen Schwellenwert an nur noch eine geringe und gleichmäßige Zunahme der Raumladung und damit von δ^- bewirkt. Bei der Extrapolation wird daher nur dieser kleine Einfluß eliminiert, nicht jedoch die gesamte, im wesentlichen von U_K abhängige Abschirmwirkung.

Die Tatsache, daß trotz der von Null verschiedenen Austrittsgeschwindigkeit der SE bei Verschwinden des Absaugfeldes ($U_K = 0$) nie der volle Sekundärstrom gemessen wird, spricht ebenfalls für die Richtigkeit unserer Annahme.

Wenn somit über den Mechanismus der sich überlagernden und abschirmenden Sekundärströme qualitativ Klarheit geschaffen ist, so setzt doch die Bestimmung des reflektierten Anteils die Kenntnis des Abschirmfaktors voraus.

4. Die Bestimmung des Abschirmfaktors und des reflektierten Sekundäranteils.

Zunächst ist klar, daß der Abschirmfaktor nicht nur von der Gegenspannung, sondern auch von der Geometrie der Meßanordnung abhängen wird. Es handelt sich also um einen variablen Apparaturfaktor, der für jede Messung gesondert zu bestimmen ist.

Der reflektierte Sekundäranteil ist durch Umformung von Gl. (3) gegeben:

$$\delta_R = \frac{\delta^-}{1 - a\delta^*} \quad (3a)$$

Diese Schreibweise macht den Weg zur Bestimmung des Korrekturfaktors a deutlich. Bei Primärspannungen oberhalb etwa 700 V läßt sich durch Interpolation oder Extrapolation für jeden V_p -Wert die Gegenspannung U_{K0} finden, bei der δ^- verschwindet. Damit δ_R endlich bleibt, muß an diesem Punkt auch der Nenner von Gl. (3a) verschwinden. Auf Grund dieser Bedingung ist a für jedes V_p gegeben:

$$a = \frac{1}{\delta^*} \quad \text{für} \quad \delta^- = 0. \quad (4)$$

Verbindet man die Wertepaare (a, U_{K0}) gemäß Fig. 5, so ergeben sich in einem mehr oder weniger großen Bereich angenähert Geraden. Jeder ihrer Punkte gehört zu einer anderen Primärspannung V_p .

Machen wir nun die zunächst willkürliche Annahme, daß sich der Abschirmfaktor mit der Primärspannung praktisch nicht ändert, so ist die gesuchte Beziehung zwischen a und U_K mit der in Fig. 5 dargestellten Geraden identisch. Denn nur dann ist diese Beziehung und damit jeder einzelne a -Wert von V_p unabhängig.

Die oben gemachte Annahme läßt sich begründen. — Der Vorgang, der z. B. bei einer Vergrößerung von V_p auftritt, ist bildlich folgender: Die Abszisse der Energieverteilungskurve wird gestreckt, und deshalb wird die auf einen differentiellen Energiebereich entfallende Anzahl

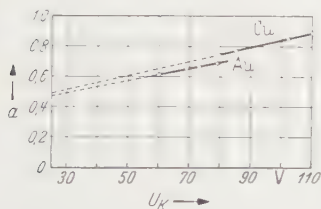


Fig. 5. Der Korrekturfaktor $a = (1 - A)$ in Abhängigkeit von der Gegenspannung für Cu und Au. Zur Berechnung wurde vorausgesetzt, daß sich a nicht mit V_p ändert.

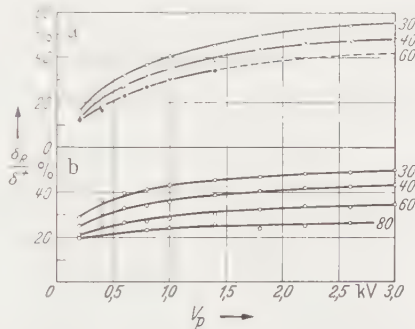


Fig. 6a u. b. a Der reflektierte Sekundärteil von Au, bezogen auf die SE-Ausbeute in Abhängigkeit von der Primärspannung bei verschiedenen Gegenspannungen, b Der reflektierte Sekundäranteil von Cu.

von SE bzw. RE geringer. (Die Gesamtzahl SE + RE bleibt als Integral über die Verteilungskurve konstant.) Bei konstanter Gegenspannung U_K wird also δ_R wegen der Abnahme der SE zwischen den festen Grenzen Null und eU_K mit V_p schwach zunehmen (vgl. Fig. 8).

Eine geringe Änderung von δ_R dürfte aber bei konstanter U_K auf den Abschirmfaktor praktisch keinen Einfluß ausüben. Denn wie wir gesehen haben, sind für die Ausbildung der Raumladung in erster Linie solche SE verantwortlich, deren Energie in der Nähe von eU_K liegt. Ihre Zahl nimmt oberhalb $U_K = 30$ V bei der „Verzerrung“ der Energieverteilung nur in verschwindendem Maße ab. Darüber hinaus wird selbst diese geringe Abnahme durch eine entsprechende Zunahme der Wandelektronen (Punkt 2, S. 231) kompensiert.

Mit dieser für alle V_p gültigen Beziehung zwischen der Gegenspannung und dem Korrekturfaktor ist nun der reflektierte Sekundärteil in Abhängigkeit von V_p mit U_K als Parameter nach Gl. (3a) eindeutig gegeben. In Fig. 6 und Tabelle 1 ist für beide Metalle der Quotient δ_R/δ^+ , d. h. das Verhältnis des reflektierten Anteils zur Gesamtausbeute in Prozent eingetragen.

Tabelle 1.

U_K		$I_p = 1000 \text{ V}$	2000 V	3000 V
30 V	Au	40 ± 4	52 ± 5	55 ± 6
	Cu	43 ± 4	48 ± 5	50 ± 5
40 V	Au	35 ± 5	45 ± 5	47 ± 6
	Cu	38 ± 4	41 ± 5	43 ± 5
60 V	Au	30 ± 10	39 ± 15	(43)
	Cu	31 ± 7	33 ± 8	34 ± 10

5. Diskussion.

Wir haben den reflektierten Sekundäranteil also unter folgenden Annahmen bestimmt:

1. Die Gegenfeldausbeute beschreibt den Verlauf des reflektierten Anteils nur indirekt, da sich ihr in bestimmter Weise die am Käfig ausgelösten Wandelektronen überlagern.

2. Die Ausbeute, mit der die Wandelektronen emittiert werden, ergibt sich durch einfache Mittelwertbildung der normalen SE-Ausbeute, sofern Sekundärstrahler und Käfigwand aus dem gleichen Material mit der gleichen Oberflächenstruktur bestehen, und sofern die Gegenspannung genügend groß ist.

3. Die im Gegenfeld abgebremsten und zurückdiffundierenden SE bilden im Käfig eine Raumladung. Diese verhindert die vollständige Aufnahme der Wandelektronen durch den Sekundärstrahler.

4. Diese Raumladungswirkung wird durch einen geeignet gewählten Abschirmfaktor beschrieben, der aus der Gegenfeldausbeute und der SE-Ausbeute unter der Annahme berechnet werden kann, daß seine Änderung mit der Primärspannung vernachlässigbar ist.

Hierzu ist zunächst der Einfluß der RE auf die normale SE-Ausbeute δ^+ zu betrachten. Da die SE zahlenmäßig stark überwiegen, ferner im wesentlichen nur die energiereichsten RE zur Auslösung von Wandelektronen beitragen und da letztere ein Verzögerungsfeld vorfinden, kann auf eine entsprechende Korrektur der δ^+ -Werte verzichtet werden.

Der Wert des Korrekturfaktors an der Stelle $\delta^- = 0$ hängt nach Gl. (4) ausschließlich von der berechneten Wandausbeute δ^* ab. Ihren Verlauf zeigen die Fig. 2 und 3. Im Sinne von Punkt 3 der auf S. 231 genannten Raumladungswirkungen verschiebt sich das Minimum der Gegenfeldausbeute mit wachsender U_K , d.h. abnehmender Abschirmung fast ausnahmslos nach kleineren V_p hin und nähert sich der Lage des Maximums der δ^* -Kurve.

Von einer entsprechenden Korrektur der δ^* -Werte (Angleichung der Extremwerte durch Verschiebung der δ^* -Kurve) ist jedoch abgesehen worden, da infolge des flachen Kurvenverlaufs die Auswirkungen auf die δ_R -Werte nur gering sind, und da die Lage der Extremwerte nicht genügend genau zu bestimmen war.

Um die in Tabelle 1 angegebenen (absoluten) Maximalfehlergrenzen einzuhalten, ist es notwendig, die Gegenfeldausbeute δ^- auf $\pm 0,002$, die Wandausbeute δ^* auf $\pm 0,02$ und den Korrekturfaktor a auf $\pm 0,02$ (alle Werte absolut) genau zu kennen. Diese Bedingungen sind hier eingehalten worden.

Als Grundlage für die Fehlerabschätzung dient die aus Gl. (3a) folgende Fehlergleichung:

$$\frac{\Delta \delta_R}{\delta_R} = \frac{a \cdot \delta^*}{1 - a \cdot \delta^*} \left(\frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta \delta^*}{\delta^*} \right) + \frac{\Delta \delta^-}{\delta^-}. \quad (5)$$

Hierin ist zwar a nach Gl. (4) mit δ^* verknüpft, doch macht die graphische Bestimmung von a aus den Gegenspannungskurven über den Wert U_{K0} eine von δ^* unabhängige Fehlergrenze sinnvoll.

Die Fehler sind also stets an den Stellen relativ groß zu erwarten, wo δ^- nahe bei Null liegt. Ist $\delta^- = 0$, so wächst der Fehler formell über alle Grenzen, wobei in diesem Falle wegen $a \cdot \delta^* = 1$ auch der Nenner des ersten Faktors von Gl. (5) verschwindet. Wie aus dem glatten Kurvenverlauf hervorgeht, sind die tatsächlichen Fehler mit Sicherheit geringer als die angegebenen Maximalfehler.

Der in Fig. 6 gezeigte Verlauf des reflektierten Anteils zeigt für beide Metalle Werte in der gleichen Größenordnung, jedoch eine deutliche Verschiedenheit in ihrem Verlauf. Während im Falle von Gold bei hohen Primärspannungen eine Sättigung eintritt und ein ziemlich gleichförmiger Verlauf vorliegt, ist bei Kupfer der Anstieg im Anfangsteil stärker, später wesentlich flacher und besitzt bis 3000 V noch keine Sättigung. Die Anfangswerte von Kupfer sind in Übereinstimmung mit der von RUDBERG [5] angegebenen Reihenfolge höher als die von Gold; bei höheren Primärspannungen liegen dagegen die Werte von Gold ein wenig höher. Dies steht in Übereinstimmung mit PALLUELS Feststellung [1], daß der reflektierte Anteil bei höheren Primärenergien systematisch mit der Ordnungszahl des Metalls wächst.

Der Anschluß an die Werte von RUDBERG (l. c.) ist im übrigen befriedigend, wenn man berücksichtigt, daß bei RUDBERG im Gegensatz zu diesem Verfahren nur eine bestimmte Austrittsrichtung der RE berücksichtigt wurde. Eine rohe Integration seiner Verteilungskurven bei $V_p = 150$ V liefert für $U_K = 50$ V die Werte 21 % (Au) und 35 % (Cu), während sich aus unserer Bestimmung bei der doppelten Primärspannung $V_p = 300$ V die niedrigeren Werte 15 % (Au) und 23 % (Cu) ergeben.

Dagegen zeigt ein Vergleich mit den Ergebnissen von STEHBERGER [3], der wie wir ebenfalls alle RE unabhängig von ihrer Austrittsrichtung berücksichtigt hat, daß unsere Werte höher liegen. STEHBERGER gibt im Falle von Gold für $V_p = 1000$ bzw. 2000 V bei der Gegenspannung $U_K = 60$ V die reflektierten Anteile 21 bzw. 28% an, während wir entsprechend 30 bzw. 39% erhalten (Tabelle 1). Somit liegen unsere Werte des reflektierten Sekundäranteils, soweit sie vergleichbar sind, etwa in der Mitte zwischen den nach RUDBERG berechneten und den von STEHBERGER angegebenen Daten. Nach STERNGLASS, FREY und GRANNIS [4]

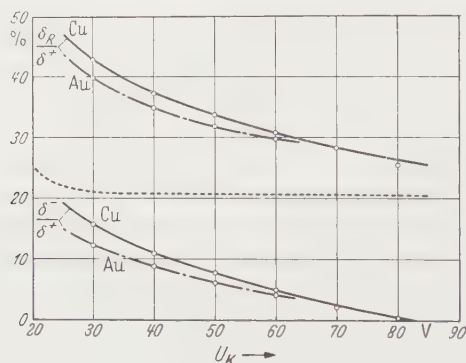


Fig. 7. Der reflektierte Sekundäranteil von Cu und Au bei $V_p = 1000$ V in Abhängigkeit von der Gegenspannung. Zum Vergleich darunter die entsprechende Gegenfeldausbeute, ebenfalls auf die SE-Ausbeute bezogen. Gestrichelt: δ_R/δ^+ von Au bei $V_p = 1000$ V nach STEHBERGER [3].

tritt überraschenderweise, und von anderer Seite bisher nicht bestätigt, im allgemeinen keine Abhängigkeit des reflektierten Anteils von der Primärspannung auf. Diese Autoren erhielten z. B. für Kupfer zwischen 200 und 2000 V den konstanten Wert von 26% bei $U_K = 50$ V, der also in der Größenordnung der Werte von STEHBERGER liegt¹.

Betrachten wir nun den reflektierten Anteil in Abhängigkeit von der Gegenspannung (Fig. 7), so müssen wir feststellen, daß unsere Kurve erheblich steiler als die entsprechende Kurve von STEHBERGER (in Fig. 7 gestrichelt) verläuft. Bei letzterer ändert sich δ_R zwischen $U_K = 30$ und 70 V praktisch überhaupt nicht. Das bedeutet das fast völlige Fehlen von RE in diesem Bereich der Energieverteilung, während nach unseren Messungen und denen von STERNGLASS und Mitarbeitern, gestützt durch die Verteilungskurven von RUDBERG, noch eine merkliche Anzahl von RE, insbesondere in der Nähe von $U_K = 30$ V, auftritt.

¹ Die von STEHBERGER ohne Ausheizen und bei Verwendung von Messing im Versuchsrohr erzielten Vakuumbedingungen dürften übrigens den heute als notwendig erkannten Anforderungen nicht genügt haben, während bei STERNGLASS und Mitarbeitern keine Sicherheit dafür besteht, daß der Einfluß der Wandlektronen völlig ausgeschaltet werden konnte.

Fig. 7 zeigt ferner deutlich die Wirkung der vorgenommenen Korrektur auf die zum Vergleich eingetragene, direkt gemessene Gegenfeldausbeute. Die Form der Kurve ändert sich durch die Korrektur nur wenig, doch wird sie soweit angehoben, daß ein Schnitt mit der Abszisse und das Auftreten negativer Werte vermieden werden. Die Kurve des reflektierten Anteils ist oberhalb $U_K = 40$ V nur noch leicht gekrümmt. Wir können also einerseits näherungsweise mit einer Gleichverteilung der RE rechnen (die exakt bei linearem Verlauf gegeben wäre) und sind andererseits berechtigt, den Schnittpunkt mit der Abszisse bei $|U_K| = V_p$

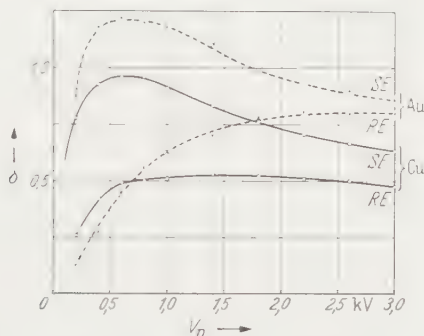


Fig. 8. Die von den SE ($\delta^+ - \delta_R$) und von den RE (δ_R) herrührenden Anteile an der Gesamtausbeute von Cu und Au in Abhängigkeit von der Primärspannung bei $U_K = 40$ V.

anzunehmen, obwohl der Anfangsverlauf scheinbar auf einen bei kleineren U_K -Werten liegenden Schnittpunkt deutet.

Fig. 8 zeigt schließlich besonders anschaulich die Aufteilung der Gesamtausbeute in die Anteile von den RE (Energie > 40 eV) und von den SE (< 40 eV). Es fällt vor allem auf, daß nach Abzug der RE aus den beiden recht unterschiedlichen Ausbeutekurven von Kupfer und Gold (δ^+ in Fig. 2 und 3) viel ähnlichere Kurven entstehen, deren Maxima bei 650 V liegen.

Das ausgeprägte Maximum der Gesamtausbeute in Abhängigkeit von der Primärspannung wird durch den Abzug des RE-Anteils kaum abgeflacht, ist also im wesentlichen auf die langsamen SE zurückzuführen. Deutlich verschieden hiervon ist der Verlauf des RE-Anteils, dem das charakteristische Maximum fehlt und der in erster Linie für die materialbedingte Verschiedenheit im Verlauf der Gesamtausbeute verantwortlich zu sein scheint.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß diese Methode infolge einiger numerischer Rechnungen zwar etwas umständlich ist, daß sie aber gegenüber der magnetischen Geschwindigkeitsanalyse besonders auch deshalb konkurrenzfähig sein dürfte, da hier alle SE bzw. RE ohne Rücksicht auf die Verteilung ihrer Austrittsrichtungen erfaßt werden.

Die Ergebnisse bestätigen die Vermutung, daß die Zahl der energiereichen Sekundärelektronen gegenüber der langsamen auch bei mittleren Primärspannungen unter keinen Umständen vernachlässigt werden darf. Die Untersuchungen zeigen ferner, wie notwendig diese an den ursprünglichen Gegenspannungskurven vorgenommenen Korrekturen sind. Der beträchtliche Einfluß der Wandelektronen und der Raumladung zwingt stets zu einer vorsichtigen Beurteilung aller der Elektronenenergieverteilungen, die in ähnlichen Anordnungen aus Gegenspannungskurven berechnet werden.

Herrn Professor Dr. H. GOBRECHT, der diese Untersuchung ermöglicht hat, danke ich für wertvolle Ratschläge und Diskussionen.

Literatur.

- [1] PALLUEL, P.: C. R. Acad. Sci. Paris **224**, 1492 (1947). — [2] TRUMPF, J. G., and R. J. VAN DE GRAAF: J. Appl. Phys. **18**, 327 (1947). — [3] STEHBERGER, K. H.: Ann. Phys. **86**, 825 (1928). — [4] STERNGLASS, E. J., S. C. FREY and F. H. GRANNIS: Phys. Rev. **85**, 391 (1952). — [5] RUDBERG, E.: Phys. Rev. **50**, 138 (1936). — [6] GOBRECHT, H., u. F. SPEER: Z. Physik **135**, 331 (1953). — [7] WARNECKE, R.: J. Phys. Radium **7**, 318 (1936).

Berlin-Charlottenburg, II. Physikalisches Institut der Technischen Universität.

Ein Beitrag zu den Elektronenkonfigurationen im Ru I-Spektrum.

Von

ANDREAS STEUDEL und HEINZ THULKE.

(Eingegangen am 21. Juni 1954.)

Das Ru I-Spektrum wird zwischen 3850 und 5700 Å mit einem FABRY-PEROT-Interferometer untersucht. Aus der Halbwertsbreite der Linien, die ein Maß für die Isotopieverschiebung darstellt, wird auf die Elektronenkonfigurationen einiger tiefliegender gerader und ungerader Terme geschlossen.

1. Einleitung.

Das Bogenspektrum des Rutheniums ist bisher von SOMMER¹, MEGGERS und LAPORTE², MEGGERS und KIESS³, und HARRISON und McNALLY⁴ untersucht worden. Für die meisten tiefliegenden geraden Terme und viele ungerade Terme sind die zugehörigen L - und S -Werte bekannt. Dagegen sind die zu den Termen gehörenden Elektronenkonfigurationen bisher nur für die beiden tiefsten Multipletts a^5F und a^3F (Bezeichnung der Terme hier und im folgenden nach HARRISON und McNALLY) mit Sicherheit als $4d^75s$ angegeben worden^{1,2}.

Für eine Untersuchung der Isotopieverschiebung (Is.V.) des Ru I-Spektrums⁵ war die Kenntnis der Elektronenkonfigurationen einiger Terme erforderlich. Wir haben diese auf Grund der allgemein für den Kernvolumeneffekt der Is.V. geltenden Gesetzmäßigkeiten bestimmt. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

2. Messungen.

Das Ru I-Spektrum wurde in einer mit flüssiger Luft gekühlten Hohlkathode angeregt (Trärgas: Ne, Stromstärke: 80 mA) und mit einem FABRY-PEROT-Interferometer zwischen 3850 und 5700 Å untersucht (Steinheil-Dreiprismen-Spektrograph als Vorzerleger). Die Aufnahmen zeigen zum Teil äußerst scharfe und zum Teil sehr breite Ru I-Linien. Ferner gibt es Linien, deren Breite zwischen diesen beiden Typen liegt. Diese verschiedenen große Linienbreite ist im wesentlichen

¹ SOMMER, L. A.: Z. Physik **37**, 1 (1926).

² MEGGERS, W. F., u. O. LAPORTE: Phys. Rev. **28**, 642 (1926). — J. Washington Acad. Sci. **16**, 143 (1926).

³ MEGGERS, W. F., u. C. C. KIESS: J. Opt. Soc. Amer. **12**, 417 (1926).

⁴ HARRISON, G. R., u. J. R. McNALLY, jr.: Phys. Rev. **58**, 703 (1940).

⁵ KOPFERMANN, H., A. STEUDEL u. H. THULKE: Z. Physik **138**, 309 (1954).

auf eine unterschiedliche Is.V. zwischen den nicht aufgelösten Komponenten der geraden Isotope zurückzuführen¹. Außerdem beobachtet man an einigen Linien mehr oder weniger aufgelöste schwache Komponenten, die von einer magnetischen Hyperfeinstruktur (Hfs.)-Aufspaltung der beiden ungeraden Isotope herrühren. Wir haben hinreichend freiliegende Linien von Aufnahmen, die mit 20 mm Etalon-Abstand hergestellt und mit Intensitätsmarken versehen waren, photometriert und die Halbwertsbreite gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

3. Diskussion.

Eine Deutung der beobachteten Halbwertsbreiten ist in folgender Weise möglich. Bei den tiefliegenden geraden Termen können die Elektronenkonfigurationen $4d^7 5s$, $4d^6 5s^2$ und $4d^8$ auftreten. Die ungeraden Terme gehören zu den Konfigurationen $4d^7 5p$ und $4d^6 5s 5p$. Es gibt also Übergänge, bei denen *zwei* s -Elektronen ($d^6 s^2 - d^7 p$), *ein* s -Elektron ($d^6 s^2 - d^6 sp$, $d^7 s - d^7 p$, $d^8 - d^6 sp$) oder *kein* s -Elektron ($d^7 s - d^7 sp$, $d^8 - d^7 p$) zur Is.V. beitragen². Danach sollten die untersuchten Ru I-Linien bezüglich der Is.V. und damit ihrer Halbwertsbreiten in drei sauber getrennte Gruppen zerfallen. Da aber, wie aus der Termfolge und den gemessenen g -Werten zu ersehen ist, zum Teil erhebliche Störungen zwischen den Elektronenkonfigurationen vorliegen dürften, wird diese Einteilung etwas verwischt³.

Die beiden Terme $J=4$ und $J=3$ des zur Konfiguration $d^7 s$ gehörenden Triplets a^3F dürften relativ wenig gestört sein. Die Linie $a^3F_4 - z^7P_4^0$ besitzt eine Halbwertsbreite von $59 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Da die ungeraden Septett-Terme eindeutig der Konfiguration $d^6 sp$ angehören (die Konfiguration $d^7 p$ kann keine Septett-Terme bilden), muß diese Halbwertsbreite charakteristisch für Übergänge sein, in denen *kein* s -Elektron zur Is.V. beiträgt (abgesehen von einer möglichen Störung von $z^7P_4^0$ durch Terme der Konfiguration $d^7 p$, was zu einer Vergrößerung der Halbwertsbreite führen würde). Die noch kleinere Halbwertsbreite ($54 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) des Überganges $a^3F_4 - z^5D_4^0$ zeigt also, daß die Terme z^5D^0 der Konfiguration $d^6 sp$ zuzuschreiben sind. Dagegen besitzen die Linien $a^3F_4 - \gamma^5F_3^0$, $a^3F_3 - z^3G_4^0$, $a^3F_3 - z^3G_3^0$ und $a^3F_3 - \gamma^5F_2^0$ eine Halbwertsbreite von etwa $74 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Das läßt sich

¹ Massenzahlen und Häufigkeiten der Ruthenium-Isotope im natürlichen Gemisch: 96 (5,68%); 98 (2,22%); 99 (12,81%); 100 (12,70%); 101 (16,98%); 102 (31,34%); 104 (18,27%). Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I/5, S. 110. Berlin 1952.

² Die Is.V. von zwei s -Elektronen beträgt etwa das Doppelte der Is.V. eines s -Elektrons. Massenabhängige Effekte spielen hier gegenüber der durch s -Elektronen hervorgerufenen Is.V. nur eine geringe Rolle [vgl. KOPFERMANN, H., A. STEUDEL u. H. THULKE: Z. Physik **138**, 309 (1954)].

³ Auch die in den einzelnen Linien mehr oder weniger starke magnetische Aufspaltung der ungeraden Isotope führt natürlich zu Schwankungen in der Linienbreite. Ferner nimmt die Linienbreite wegen der Abnahme des Reflexionsvermögens der Silberspiegel des FABRY-PEROT nach kürzeren Wellenlängen hin etwas zu.

Tabelle 1. Halbwertsbreiten von Ru I-Linien.

In den Feldern steht die Wellenlänge in Å, darunter die Halbwertsbreite in 10^{-3}cm^{-1} (Fehlergrenze $\pm 3 \cdot 10^{-3}\text{cm}^{-1}$).

	J	a^3F			a^3D				a^3P		b^3F	
		4	3	2	4	3	2	1	2	3	4	3
z^5D^0	4	5057 54										
	4				4869 68							
z^5F^0	3					4921 73						
	2			4938 68								
	4		4298 75									
z^3G^0	3		4206 75			4295 80						
	3	4081 72			4243 86	4449 83						4903 50
γ^5F^0	2		4144 73	4342 78		4230 82	4318 75					
z^5F^0	4		4584 63			4690 72						
	4	4217 59									4731 70	
z^7P^0	2					4293 54						
16^0	4				4372 86							
z^5S^0	2						4521 69		4320 73	4460 67		
z^3D^0	3			4308 80							4296 55	4599 55
	3					4022 83				4054 65		
γ^5D^0	4									4051 68		

verstehen, wenn man die hier beteiligten ungeraden Terme der Konfiguration d^7p zuordnet, also annimmt, daß in diesen Übergängen eine durch ein s -Elektron hervorgerufene Is.V. vorliegt.

Der Term a^3F_2 dürfte nach Ausweis der g -Faktoren durch die Konfiguration d^6s^2 (s. unten) gestört sein. Das bedeutet in den Kombinationen mit d^6sp und d^7p eine Vergrößerung der Halbwertsbreite ($78 \cdot 10^{-3}\text{cm}^{-1}$ in $a^3F_2 - \gamma^5F_2^0$, statt

$73 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ in $a^3F_3 - \gamma^5F_2^0$). Auf Grund des Überganges $a^3F_2 - z^3D_3^0$ ist z^3D^0 der Konfiguration d^7p zuzuordnen, dagegen sollte z^5F^0 wegen der kleineren Breite der Linie $a^3F_2 - z^5F_2^0$ zu d^6s gehören.

Die größten Halbwertsbreiten finden sich in den Übergängen zu a^5D_4 und a^5D_3 , d. h. das Multiplett a^5D ist eindeutig der Konfiguration d^5s^2 zuzuordnen¹. Auch hier zeigt sich in den unterschiedlichen Linienbreiten, daß z^3G^0 und γ^5F^0 zu d^7p gehören, dagegen z^5F^0 der Konfiguration d^5s zuzuschreiben ist. Weiterhin kann man γ^5D^0 der Konfiguration d^7p zuordnen und vermuten, daß der Term 16^0 ebenfalls d^7p angehört. Die Terme a^5D_2 und a^5D_1 sind gestört, was notwendig zu einer Verkleinerung der Is. V. führt. An den Übergängen $a^5D_2 - \gamma^5F_2^0$ und $a^5D_2 - z^7P_2^0$ wird wieder der Unterschied in der Is. V. sichtbar je nach dem, ob der obere Term zu d^7p ($\gamma^5F_2^0$) oder d^5s ($z^7P_2^0$) gehört. Die Halbwertsbreiten der Linien $a^3F_3 - z^5G_4^0$ und $a^5D_3 - z^5G_3^0$ lassen sich verstehen, wenn man annimmt, daß z^5G^0 gemeinsam mit z^3G^0 zur Konfiguration d^7p gehört, der Term z^5G_4 aber durch d^5s gestört ist, was durch den gemessenen g -Faktor wahrscheinlich gemacht wird.

Die Halbwertsbreiten der Linien $a^5P_2 - z^5S_2^0$, $a^5P_3 - z^5S_2^0$, $a^5P_3 - \gamma^5D_3^0$ und $a^5P_3 - \gamma^5D_4^0$ zeigen, daß es sich um Übergänge handelt, bei denen *ein* s -Elektron zur Is. V. beiträgt. a^5P muß also zur Konfiguration $**d^7s$, z^5S^0 zur Konfiguration d^7p gehören.

Aus den Halbwertsbreiten der mit $b^3F_{4,3}$ kombinierenden Linien kann eindeutig geschlossen werden, daß b^3F der Konfiguration d^8 zuzuschreiben ist.

Die visuelle Beurteilung der Halbwertsbreiten der übrigen von uns photographierten Linien bestätigt die Ergebnisse.

In Tabelle 2 ist die Zuordnung der Elektronenkonfigurationen zu den Termmultipletts zusammengestellt. Ein Vergleich mit den bekannten Elektronenkonfigurationen der Spektren Fe I, Co II, Ru II, Rh II, Os I stützt diese Zuordnung.

Tabelle 2. Elektronenkonfigurationen im Ru I-Spektrum.

a) gerade Terme.

Termmultiplett	a^5F	a^3F	a^5D	a^5P	b^3F
Elektronenkonfiguration .	d^7s	d^7s	d^6s^2	d^7s	d^8

b) ungerade Terme.

Termmultiplett	z^7D^0	z^5D^0	z^5F^0	z^3G^0	γ^5F^0	z^5G^0	z^7P^0	z^5S^0	z^3D^0	γ^5D^0
Elektronenkonfiguration .	d^6sp	d^6sp	d^6sp	d^7p	d^7p	d^7p	d^6sp	d^7p	d^7p	d^7p

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung der Spektralapparate, der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, Hölzriegelskreuth, für die Überlassung spektralreiner Edelgase.

Heidelberg, I. Physikalisches Institut der Universität.

¹ Von SOMMER und MEGGERS und LAPORTE bereits vermutet.

* Die Linie $\lambda 4361 \text{ \AA}$ $a^3F_4 - \gamma^5F_5^0$ besitzt dagegen eine auffallend geringe Halbwertsbreite ($\sim 54 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Diese könnte entweder auf eine Störung des Terms $\gamma^5F_5^0$ oder auf eine falsche Zuordnung der Bezeichnung 5F zurückzuführen sein.

** Schon von SOMMER und MEGGERS und LAPORTE vermutet.

Abbildung von Verdampfungsquellen mit dem Lochkameraverfahren*.

Von

HANS BOERSCH** und KARL-JOSEPH HANSZEN.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt.)

Mit 12 Figuren im Text.

(Eingegangen am 17. Mai 1954.)

Lochkamera-Abbildungen von Verdampfungsquellen wurden mit Hilfe des Metall-dampfs selbst hergestellt. Wenn Gold- oder Aluminiumtropfen von Wolfram-drähten *langsam* verdampft werden, tritt neben der Verdampfung vom Tropfen aus auch eine erhebliche Verdampfung vom angrenzenden Draht aus ein. Dies hat in der vollständigen Benetzung von Gold, bzw. in der Legierungsbildung von Aluminium mit Wolfram seine Ursache. Unvollständig benetzende Metalle, wie Silber, zeigen diese Erscheinung nicht. — Bei der *schnellen* Verdampfung konnte die Ausbildung von Metaldampfwolken, die durch Zusammenstöße der verdampfenden Atome unter sich entstehen, unmittelbar durch Lochkamera-Abbildung demonstriert werden.

Im Verlauf einer Vakuum-Verdampfung werden die Gegenstände, die sich innerhalb des Verdampfungsgefäßes befinden, durch den sich bildenden Niederschlag auf den Gefäßwänden im Schattenriß abgebildet. Die Schatten weisen oft eigenartige Strukturen auf, deren Ursachen in dieser Untersuchung wenigstens teilweise geklärt werden sollen.

Beobachtungen an der Schattengrenze bei der Verdampfung von Gold.

Zur Veranschaulichung der genannten Beobachtungen dient die in Fig. 1 dargestellte Anordnung. Ein Goldtropfen hängt an einem U-förmig gebogenem, direkt geheiztem Wolframdraht, der parallel zu der langen Kante einer Blende mit einspringender Ecke orientiert ist. Auf der Glasplatte erzeugt der niedergeschlagene Metaldampf ein Schattenbild der Blende (Fig. 2 und 3). Führt man die Verdampfung sehr langsam durch,

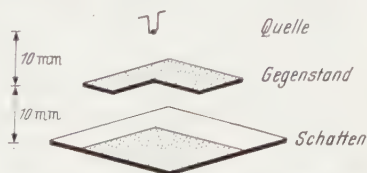


Fig. 1. Erzeugung von Schatten einer rechtwinkligen Blende durch Verdampfen eines Goldtropfens.

* Vorgetragen auf der Tagung der deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie am 18. 9. 53 und der Tagung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften am 23. 9. 53 in Innsbruck.

** Jetzt I. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg.

dann wird nach Fig. 2 der Schatten der zum Glühdraht parallelen Kante schärfer ausgebildet, als es die Ausdehnung des Goldtropfens nach dem Strahlensatz erwarten läßt. Die zum Glühdraht senkrechte Kante verursacht dagegen ein breites Halbschattengebiet, das sich deutlich gegen den niederschlagsfreien Bereich abhebt.

Im Gegensatz hierzu stehen die Erscheinungen bei der schnellen Verdampfung (Fig. 3). In diesem Fall weisen die Niederschläge nach allen Seiten breite und diffuse Ränder auf, die ohne klar erkennbare Grenze in den unbestrahlten Bereich übergehen.



Fig. 2. Schatten bei langsamer Verdampfung eines Goldtropfens nach Fig. 1. Der Glühfaden liegt parallel zur langen Kante der Blende. Verdampfungszeit 4 min. Verdampfte Goldmenge 16 mg. Maximale Schichtdicke 2000 Å.



Fig. 3. Schatten bei schneller Verdampfung eines Goldtropfens nach Fig. 1. Der Glühdraht liegt parallel zur langen Kante der Blende. Verdampfungszeit 10 s. Verdampfte Goldmenge 16 mg. Maximale Schichtdicke 2000 Å.

Da die Vermutung bestand, daß die Ursache dieser Erscheinungen auf Vorgänge in der Nähe der Strahlquelle zurückzuführen ist, wurden die folgenden Versuche durchgeführt.

Abbildung der Strahlquelle nach dem Lochkameraverfahren.

Mit der in Fig. 4 dargestellten Lochkamera-Anordnung wurde eine Abbildung der Dampfquelle durch den Metalldampf selbst vorgenommen. Auflösungsvermögen und Kontrast der Abbildung sind durch den Blendendurchmesser und die gegenseitigen Abstände von Strahlquelle, Blende und Auffangfläche bestimmt. Gemäß Fig. 5 hängt der Durchmesser des Scheibchens ε_B , mit dem ein Gegenstandspunkt auf der Bildseite abgebildet wird, nach der Beziehung

$$\varepsilon_B = d \left(1 + \frac{b}{g} \right) \quad (1)$$

vom Blendendurchmesser d , der Bildweite b und der Gegenstandsweite g ab. Daraus ergibt sich für die kleinste auflösbare Strecke, bezogen auf die Gegenstandsseite

$$\varepsilon_{\text{tr}} = d \left(1 + \frac{g}{b} \right). \quad (2)$$

Es zeigt einen fast kreisförmigen Fleck, dessen Durchmesser sehr genau der anfänglichen Größe des Silbertropfens entspricht und als ein direktes Abbild des Tropfens angesehen werden kann. Da Silber den Wolframdraht nur unvollständig, d.h. mit endlichem Randwinkel, benetzt, schmilzt das Silber unterhalb des Glühdrahts zu einem Tropfen zusammen. Die Haftstelle des Tropfens am Draht ist in der Lochkamera-Abbildung als Abplattung des oberen Tropfenrandes zu erkennen.

b) *Gold*. Dagegen ergibt die langsame Verdampfung eines Goldtropfens ein völlig anderes Bild. Fig. 7 zeigt, daß die Verdampfung in diesem Fall nicht nur vom Goldtropfen ausgeht, sondern auch vom Wolframdraht in der Nachbarschaft des Tropfens, und daß die vom Draht



Fig. 6. Lochkamerabild eines langsam verdampften Silbertropfens. Verdampfungszeit 30 min, verdampfte Silbermenge 27 mg.

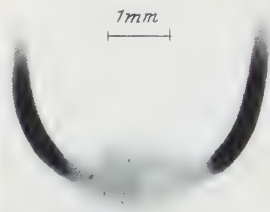


Fig. 7. Lochkamerabild eines langsam verdampften Goldtropfens. Verdampfungszeit 17 min, verdampfte Goldmenge 63 mg.

pro Flächeneinheit emittierte Goldmenge sogar größer ist als die vom Tropfen. Aus der Figur ist ebenfalls ersichtlich, daß der Goldtropfen im Gegensatz zum Silber den Wolframdraht umschließt.

c) *Aluminium*. Extrem langsame Verdampfungen waren mit Hilfe des verwendeten Wolframdrahts von 0,3 mm Durchmesser nicht möglich, da der Draht durch Legierungsbildung mit dem Aluminium völlig zerfasert und zerstört wurde, bevor eine merkliche Verdampfung stattfand. Durch schnellere Verdampfungen wird der Wolframdraht bedeutend weniger angegriffen, so daß mit geringeren Verdampfungszeiten als 1,5 s auswertbare Abbildungen erzielt werden konnten. Bis hinab zu Verdampfungszeiten von etwa 10 s zeigten die Lochkamera-Aufnahmen die bevorzugte Verdampfung des Aluminiums vom Draht statt vom Tropfen. Dieser Effekt ist schon von STRONG [2] beschrieben und mit einer Zeichnung belegt worden¹.

¹ Der Verdampfungsvorgang des Aluminiums ist sehr komplex. STRONG und GAVIOLA [3] konnten spektroskopisch im Raum vor der Dampfquelle auch das Vorhandensein von Wolfram nachweisen. Dieses Metall wird also zu einem kleinen Prozentsatz gleichzeitig mit Aluminium verdampft. Daß sich sein Einfluß in einer Verkleinerung der Gitterkonstanten der Aufdampfschicht bemerkbar macht, wurde von KÖNIG [4] gezeigt.

Deutung der Erscheinungen bei langsamer Verdampfung.

Durch vorzeitige Unterbrechung des Verdampfungsvorgangs wird der Zustand des Tropfens bei höheren Temperaturen „eingefroren“ und damit einer direkten Beobachtung zugänglich gemacht. Es zeigt sich, daß der Glühdraht in der Nähe des Gold- und Aluminiumtropfens mit einer dünnen Gold- oder Aluminiumschicht überzogen ist. Silberüberzüge wurden dagegen nicht beobachtet. Die Ausbildung der Überzüge ist auf die vollständige Benetzung zwischen Gold und Wolfram bzw. die Legierungsbildung zwischen Aluminium und Wolfram zurückzuführen.

Die Tatsache, daß die Emission hauptsächlich von diesen dünnen Schichten aus erfolgt, läßt mehrere Deutungsmöglichkeiten zu, die wahrscheinlich gemeinsam an dem Zustandekommen der beobachteten Effekte beteiligt sind:

1. *Temperaturdifferenz.* Infolge des größeren Querschnitts und des geringeren spezifischen elektrischen Widerstands des Tropfens im Vergleich zu den entsprechenden Daten des Glühdrahts ist die im Tropfen erzeugte JOULEsche Wärme geringer als in den benachbarten Drahtstücken. Außerdem ist die vom Tropfen pro Längeneinheit durch Ausstrahlung abgeführte Wärmemenge infolge seiner größeren Oberfläche größer als die des Drahts; selbstverständlich unter Berücksichtigung der Strahlungskonstanten und der Temperaturen. Aus diesen Gründen erlangt der Draht eine höhere Temperatur als der Tropfen, so daß die Verdampfungs geschwindigkeit des den Draht benetzenden Metallfilms erhöht wird.

2. *Fremdschicht.* Auf der Oberfläche von verdampfenden Tropfen tritt eine visuell beobachtbare Fleckenbildung auf, die durch Verunreinigungen gebildet wird. Diese Fremdschichten behindern vermutlich die Verdampfung. Auf den benetzten oder legierten Drahtteilen seitlich des Tropfens wurden solche Schichten bisher nicht beobachtet.

3. *Reflexion.* Auf einen heißen Wolframdraht treffende Atome werden „reflektiert“. Dieser Effekt soll im Modellversuch Fig. 8 veranschaulicht werden. Parallel zum Trägerdraht mit dem Tropfen wurde ein „zweiter“ Wolframdraht gespannt. Beim Verdampfen des Tropfens unter gleichzeitigem Erhitzen des zweiten Drahtes entstand das in Fig. 9 gezeigte Lochkamerabild, auf dem der zweite Draht durch „reflektierte“ Atome

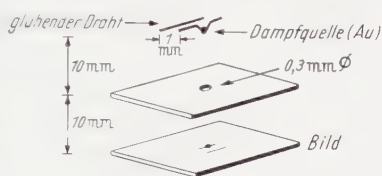


Fig. 8. Zum Nachweis der Reflexion an einem benachbarten glühenden Draht.

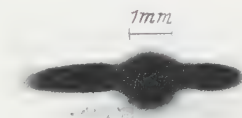


Fig. 9. Lochkamerabild mit Reflexionserscheinungen an einem benachbarten Glühdraht nach Fig. 8. Verdampfungszeit 60 min. Verdampfte Goldmenge 63 mg.

abgebildet ist. Wegen der geringen Intensität des Niederschlages, mit der sich der zweite Draht abbildet, kann die Reflexionserscheinung nicht als Hauptursache der Effekte bei der langsamen Verdampfung angesehen werden.

4. *Keimbildung.* Auch der Wolframdraht muß sich durch emittierte Wolframatomte auf der Auffangfläche abbilden. Wegen des außerordentlich niedrigen Dampfdrucks des Wolframs bei den Untersuchungstemperaturen ist dieser Niederschlag jedoch so schwach, daß seine Beobachtung nicht möglich ist. Er könnte aber ausreichen, um für die etwa nach dem Bedampfen auf der Auffangfläche umherwandernden Goldatome die notwendigen Kondensationskeime zu liefern, so daß diese



Fig. 10. Lochkamerabild eines Goldtropfens, das vom Schattenbild eines zweiten, sehr stark erhitzten Wolframdrahts durchgezogen ist. Die durch den zweiten Draht mit Wolfram vorbekeimten Stellen außerhalb des Tropfenbildes weisen keinen Goldniederschlag auf. Wegen des geringen Auflösungsvermögens der Anordnung verschwindet der Niederschlag am Kreuzungspunkt der beiden Drähte in unserer Abbildung nicht vollständig.

an den vorbekeimten Stellen bevorzugt festgehalten werden. Die in Fig. 9 dargestellte Erscheinung könnte also auch durch Keimbildung zu erklären sein.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurde zwischen beide Drähte von Fig. 8 ein Schirm gebracht, der die Bedampfung des „zweiten“ Drahtes vom Goldtropfen aus verhinderte. Zur Erzielung einer besonders starken Bekeimung wurde der zweite Draht auf höhere Temperatur als der Trägerdraht gebracht. Unter diesen Umständen kam eine Abbildung des zweiten Drahtes nicht zustande.

Auch wenn der zweite Draht so zwischen Tropfen und Blende angebracht war, daß sein Bild das Lochkamerabild des Tropfens senkrecht durchkreuzte, wurde im bekeimten Gebiet kein beobachtbarer Niederschlag erzielt (Fig. 10)¹.

Diese Versuche beweisen, daß Bekeimungseffekte mit Wolfram keine wesentliche Rolle für die Entstehung der Abbildungen spielen.

Lochkamera-Abbildung bei schneller Verdampfung.

Fig. 11 und 12 zeigen die durch schnelle Verdampfung erzielten Lochkamerabilder von Gold (15 s) und Silber (10 s). In beiden Fällen

¹ Bringt man den zweiten Draht auf niedrigere Temperatur (etwa die Schmelztemperatur des Goldes), dann geht die Wiederverdampfung von diesem Draht so langsam vor sich, daß den aufgedampften Atomen Zeit bleibt, an die Unterseite des Drahtes zu diffundieren und von dort aus zu verdampfen. In diesem Fall tritt, wie erwartet, eine äußerst intensitätsarme Abbildung des zweiten Drahtes ein.

bildet der Niederschlag einen diffusen Fleck von etwa anderhalbfachem Durchmesser gegenüber dem durch langsame Verdampfung erzeugten Lochkamerabild.

Diese Erscheinung läßt auf eine strahlende „Wolke“¹ schließen, die sich um das verdampfende Tröpfchen ausgebildet hat. Während der schnellen Verdampfung erreicht der Metaldampfdruck in der Nähe des Tropfens die Größenordnung von einigen Torr. Die zugehörige freie Weglänge liegt in der Größenordnung von 1 mm. Aus diesen Daten geht hervor, daß die im Lochkamerabild festgehaltene Wolke hauptsächlich auf Zusammenstöße der emittierten Atome unter sich zurückzuführen ist.

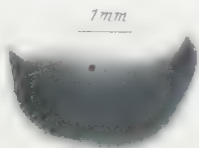


Fig. 11. Lochkamerabild eines schnell verdampften Goldtropfens. Verdampfungszeit 15 s, verdampfte Goldmenge 63 mg.



Fig. 12. Lochkamerabild eines schnell verdampften Silbertropfens. Verdampfungszeit 10 s, verdampfte Silbermenge 27 mg.

Bei der schnellen Verdampfung von Silber werden nach Fig. 12 kurze Stücke des Glühdrahts unmittelbar am Tropfen mit sehr geringer Intensität erkennbar. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich auf die vorher isolierte Erscheinung der Reflexion am glühenden Draht zurückzuführen².

Die untersuchten Erscheinungen führen also zu einer Vergrößerung der effektiven Verdampfungsquelle. Im Falle der schnellen Verdampfung bildet sich eine diffuse „Wolke“ aus, während bei der langsamen Verdampfung die Emission hauptsächlich von dem Glühdraht in Tropfen-nähe ausgeht.

Die anfangs beschriebenen Schattenwürfe einer einspringenden Ecke finden so ihre einfache Deutung: Bei schneller Verdampfung erzeugt die strahlende „Wolke“ nach allen Seiten breite und diffuse Schatten, wie sie in Fig. 3 zu sehen sind. Im Falle langsamer Verdampfung

¹ Derartige „Wolken“ wurden von STERN und KNAUER [5] am Spalt ihrer Molekularstrahlöfen vermutet und von KRATZENSTEIN [6] durch Ausmessen der Intensität des durch einen weiteren Spalt abgebildeten Ofenspaltes mit Hilfe des TAYLORSchen Manometers nachgewiesen. Eine ähnliche Wolke entsteht beim Austritt von Gasstrahlen aus Düsen und wurde von BOERSCH [7] mit einer elektronenoptischen Dunkelfeldmethode sichtbar gemacht.

² Dieser Effekt macht sich bei der langsamen Verdampfung in Fig. 6 nicht bemerkbar, weil sich in diesem Fall das Tröpfchen, von der Blende aus gesehen, etwas schräg hinter dem Draht angeschmolzen hatte, so daß eine Reflexion in Richtung zur Blende nicht möglich war.

dagegen erzeugt der mit Gold benetzte Draht nach Fig. 2 parallel zu seiner Längsausdehnung schmale, senkrecht dazu breite Schattenränder.

Auch die Schärfe schrägbedampfter elektronenmikroskopischer Objekte wird in entsprechender Weise durch die beschriebene Erscheinung beeinflusst.

Literatur.

[1] KRAUTKRÄMER, J.: Ann. Phys. (5) **32**, 537 (1938). — Goos, F.: Z. Physik **100**, 95 (1936). — [2] STRONG, J.: Modern Physical Laboratory Practice, S. 174, Fig. 14. London u. Glasgow 1948. — [3] STRONG, J., u. E. GAVIOLA: Phys. Rev. **48**, 136 (1935). — [4] KOENIG, H.: Naturwiss. **33**, 367 (1946). — [5] KNAUER, F., u. O. STERN: Z. Physik **39**, 775 (1927). — [6] KRATZENSTEIN, M.: Z. Physik **93**, 279 (1935). — [7] BOERSCH, H.: Z. Physik **107**, 493 (1937).

Braunschweig, Physikalisch-Technische Bundesanstalt.

Die Elektronenlawine im Plattenzähler.

Von

K. J. SCHMIDT.

Mit 10 Figuren im Text.

(Eingegangen am 4. Juni 1954.)

I. Einleitung.

Eine Elektronenlawine ist dadurch charakterisiert, daß ein Elektron beim Durchlaufen eines Gasraumes im homogenen elektrischen Feld durch Stoßionisation auf das $e^{\alpha x}$ -fache verstärkt wird (α = Koeffizient der Ionisierung durch Elektronenstoß, x = durchlaufene Wegstrecke), also gilt für die Elektronenzahl

$$n_-(x) = e^{\alpha x}. \quad (1)$$

Der Nachweis einzelner Lawinen dieser Art wurde von RAETHER und Mitarbeitern [1] durch Photographie in der Nebelkammer erbracht. Auf diese Weise kann man die Lawinengeschwindigkeit sowie die seitliche Diffusion, verursacht durch die thermische Energie der Elektronen, ermitteln.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Elektronenlawine im ebenen Feld mittels elektrischer Methoden zu studieren und mit der Absicht, ihre Weiterentwicklung bei $p d$ -Werten kleiner als etwa 100 Torr · cm zu erkennen, bei der die Nebelkammer nicht mehr anwendbar ist. Um eine Lawine elektrisch nachzuweisen, wird man den durch sie erzeugten Stromimpuls benutzen. Aus der Form dieses Impulses, den man mit Hilfe eines Oszillographen beobachtet, kann man Einzelheiten über den Entladungsablauf einer einzelnen Elektronenlawine aussagen.

Um den Impulsanstieg, der sich in einigen 10^{-8} sec vollzieht, unverzerrt wiedergeben zu können, benötigt man einen aperiodischen Verstärker von mindestens 8 MHz Bandbreite. Das Eingangsrauschen beträgt dann etwa 15 bis 20 μ V. Mithin ist der kleinste sich über die Unruhe erhebende Impuls von ähnlicher Größenordnung, was gleichbedeutend ist mit der Tatsache, daß die Lawine eine Mindestverstärkung von $e^{\alpha x}$ etwa 10^3 haben muß, um erkannt zu werden.

Im allgemeinen sind Elektronenlawinen in reinen Gasen bei so kleinen $p d$ -Werten und Verstärkungen von 10^3 und darüber nicht mehr stabil, da sie durch Erzeugung von Nachlieferungselektronen (sog. γ -Effekt), sei es durch Ionen oder Photoeffekt, die Entladung bis zum Durchbruch weiterentwickeln. Man hat jedoch (nach TROST [2]) in dem Zusatz von organischen Dämpfen ein Mittel, diesen γ -Effekt sehr

stark zu reduzieren und dadurch Verstärkungen von 10^7 und mehr zu erreichen. Dieses Verfahren erlaubt es, sowohl im inhomogenen als auch im homogenen Feld eine sehr geringe Zahl von Primärelektronen, ja sogar einzelne, durch Stoßverstärkung nachzuweisen. Die Versuche wurden bisher im wesentlichen im Hinblick auf die Anwendungen ausgeführt (Zählrohr und Plattenzähler [3], [4], [5]).

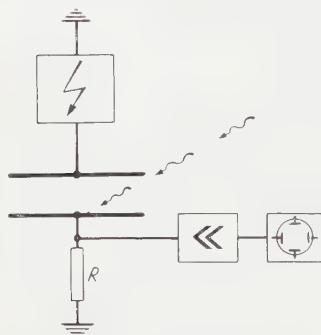


Fig. 1. Apparat zur Untersuchung von Elektronenlawinen, schematisch. Links Plattenzähler mit Hochspannungsquelle und Arbeitswiderstand R , daneben Verstärker und Oszillograph. Oberhalb des Oszillographen der UV-Strahler.

Im folgenden soll jedoch der Plattenzähler zum Studium von Fragen der Gasentladung verwendet werden, da er die Möglichkeit bietet, die Vorgänge beim und nach dem Ablauf einer Elektronenlawine zu erfassen. Dabei ist wesentlich, daß durch Verwendung organischer Dämpfe als Füllgas die Impulsamplitude so weit erhöht werden kann, daß die genaue Impulsform unbeeinträchtigt vom Rauschnebel eindeutig auswertbar wird.

Den grundsätzlichen Aufbau der verwendeten Apparat zeigt Fig. 1. Die Elektronenlawinen wurden in einem homogenen elektrischen Feld erzeugt, das zwischen zwei parallelen, polierten Messingplatten von

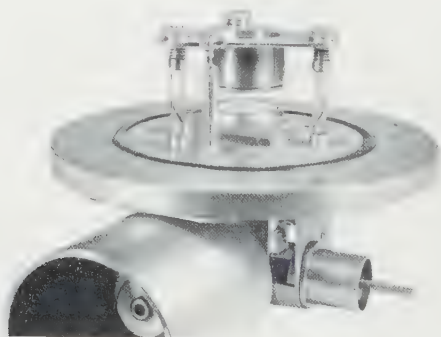


Fig. 2. Ansicht der Entladungsstrecke. Kathode oben, davor die Hochspannungsdurchführung. Unter dem Flansch die Hochspannungsbuchse, dahinter die erste Verstärkerstufe (Vorverstärker).

32 mm Durchmesser und 8 mm Abstand herrschte (s. Fig. 2). Als Gasfüllung dienten Alkohol, Methylal und Methan bei Drucken von 5 bis 40 Torr. Das Startelektron wurde durch UV-Bestrahlung der Kathode photoelektrisch ausgelöst. Die Bestrahlung war dabei so schwach eingestellt (etwa 100 Elektronen/sec), daß jeweils nur ein Elektron als Startelektron in Frage kam.

Die am Außenwiderstand R infolge des Lawinenstromes abfallende Spannung wird nach genügender Verstärkung dem Oszillographen¹ zugeführt, dessen Zeitablenkung nach der üblichen Methode mit einer Zeitvorgabe von $1\mu\text{sec}$ ausgelöst wird. Das Schirmbild wird photographiert oder visuell beobachtet.

II. Theorie des Lawinenimpulses.

1. Zeitlicher Verlauf des Trägerstromes.

Zunächst berechnen wir die durch die bewegten Ladungsträger transportierten Ströme.

a) *Elektronen.* Wird zur Zeit $t=0$ ein Elektron an der Kathode ausgelöst, so ergibt sich die Anzahl der Elektronen zur Zeit t nach Gl. (1) zu

$$n_-(t) = e^{\alpha v_- t} \quad 0 \leq t \leq \tau_- \\ n_-(t) = 0 \quad \tau_- < t,$$

wenn wir mit v_- die Driftgeschwindigkeit der Elektronen bezeichnen. d sei der Plattenabstand und $\tau_- = d/v_-$ die Laufzeit der Elektronen.

Eine zwischen zwei Kondensatorplatten laufende Ladung influenziert nun einen Strom im Außenkreis, dessen Größe man leicht durch Betrachtung der aufgewendeten Leistung bekommen kann. Bewegt sich die Ladung q mit der konstanten Geschwindigkeit v , so beträgt die dazu erforderliche Leistung $U_0 \cdot q \cdot v/d$, wenn wir die Spannung U_0 über den Platten als konstant annehmen. Diese Leistung wird vom Außenkreis geliefert in Form einer elektrischen Leistung $U_0 i$, wobei i den fließenden Strom bedeutet. Setzen wir beide Beträge einander gleich, so folgt mit der Abkürzung $\tau = d/v$ (Laufzeit der Ladungsträger)

$$i(t) = q(t) \cdot \tau.$$

Nun sind wir in der Lage, den „Elektronenstrom“ zu berechnen. Die Funktion $q(t)$ ist einfach das oben abgeleitete $n_-(t)$, multipliziert mit der Elementarladung e . Für den Strom folgt also

$$\left. \begin{aligned} i_-(t) &= \frac{e}{\tau_-} e^{\alpha v_- t} & 0 \leq t \leq \tau_- \\ i_-(t) &= 0 & \tau_- < t. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

b) *Positive Ionen.* Die Zahl der in der Entladungsstrecke zur Zeit t vorhandenen positiven Ionen ergibt sich als Differenz der bis zur Zeit t gebildeten ($e^{\alpha v_- t}$) abzüglich der in der Zeit t abgewanderten Ionen:

$$\begin{aligned} n_+(t) &= e^{\alpha v_- t} - e^{\alpha v^+ t} & 0 \leq t \leq \tau_- \\ n_+(t) &= e^{\alpha v_- t} - e^{\alpha v^+ t} & \tau_- < t < \tau_- + \tau^+ \end{aligned}$$

¹ Philips Impuls-Oszillograph GM 5660.

Die Zahl der bis zur Zeit t abgewanderten Ionen beträgt $e^{\alpha x}$, wenn x die Strecke ist, die in der Zeit t einmal mit v_- (bei der Entstehung der Ionen) und einmal mit v_+ (bei der Abwanderung) durchlaufen wird, wenn also

$$\frac{x}{v_-} + \frac{x}{v_+} = t = \frac{x}{v^*}.$$

Für v^* bekommen wir dann

$$v^* = \left(\frac{1}{v_-} + \frac{1}{v_+} \right)^{-1}.$$

Nun ist in praktisch vorkommenden Fällen immer $v_+ = 1/100$ bis $1/1000$ von v_- , so daß wir näherungsweise $v_+ = v^*$ und $\tau_+ + \tau_- = \tau_+$ setzen dürfen. Außerdem können wir die Ionenabwanderung in der Zeit $t < \tau_-$, also während des Elektronenvorlaufs, noch streichen, denn in praxi ist z. B. von 10^5 entstehenden Ionen noch nicht einmal ein einziges abgewandert. Wir erhalten dann für den Strom:

$$\left. \begin{aligned} i_+(t) &= \frac{\varepsilon}{\tau_+} e^{\alpha v_- t} & 0 \leq t \leq \tau_- \\ i_+(t) &= \frac{\varepsilon}{\tau_+} (e^{\alpha d} - e^{\alpha v_+ t}) & \tau_- \leq t \leq \tau_+ \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

c) *Negative Ionen.* Durch Elektronenstoß entstehen in manchen Substanzen neben positiven auch negative Ionen. Pro Längenintervall mögen $\alpha' n_- dx$ positive und $\beta' n_- dx$ negative Ionen entstehen. Die Differenz dieser beiden Anzahlen ist die Zahl der gebildeten Elektronen. Wir wollen den Koeffizienten der Elektronenvermehrung in Übereinstimmung mit früherem mit α bezeichnen:

$$dn = \alpha n_- dx = (\alpha' - \beta') n_- dx.$$

Um die Formeln nicht unnötig zu komplizieren, wollen wir näherungsweise annehmen, daß sich die negativen Ionen alle zur Zeit $t=0$ an ihrem Entstehungsort in der Entladungsstrecke befinden. Diese Näherung läuft auf eine Nuancierung des einige 10^{-8} sec dauernden Impulsanstieges hinaus, der von uns infolge der beschränkten Schreibgeschwindigkeit unseres Oszillographen ohnehin nicht beobachtet werden konnte.

Die Zahl der negativen Ionen, die auf der Strecke $0 \dots x$ gebildet werden, ergibt sich durch Integration der Trägervermehrungsformel:

$$n_n(x) = \frac{\beta'}{\alpha} e^{\alpha x}.$$

Statt der Größe β' können wir noch den Parameter f einführen, $f = \beta'/\alpha'$, der die physikalische Bedeutung des Verhältnisses der Wirkungsquerschnitte für die Bildung von negativen und positiven Ionen besitzt.

Die negativen Ionen wandern nun mit der Geschwindigkeit v_n in die Anode hinein, ihre Anzahl zur Zeit t beträgt folglich

$$n_n(t) = \frac{f}{1-f} e^{\alpha v t}.$$

wobei $x = d - v_n t$,

$$n_n(t) = \frac{f}{1-f} e^{\alpha d} e^{-\alpha v_n t}$$

und der Strom

$$i_n(t) = \frac{\varepsilon}{\tau_n} \frac{f}{1-f} e^{\alpha d} e^{-\alpha v_n t}. \quad (4)$$

Auch i_+ erleidet dadurch eine Modifikation und ist für diesen Fall

$$i_+(t) = \frac{\varepsilon}{\tau_+} \frac{1}{1-f} (e^{\alpha d} - e^{\alpha v_n t}). \quad (4a)$$

d) *Dissoziationsprodukte*. Ein Elektron bildet im Intervall dx durch Stoßionisation αdx positive Ionen. Entstammen $g \alpha dx$ Stück von diesen nicht einer einfachen Ionisation, sondern einem Dissoziationsprozeß, wie er in organischen Dämpfen unter Umständen vorkommt, so bekommen wir einen Schwarm ionisierter Dissoziationsprodukte von der Mächtigkeit

$$n_d = g (e^{\alpha d} - e^{\alpha v_d t})$$

mit einem Strom

$$i_d(t) = \frac{\varepsilon}{\tau_d} g (e^{\alpha d} - e^{\alpha v_d t}). \quad (5)$$

Für die restlichen positiven Ionen kommt dann

$$i_+(t) = \frac{\varepsilon}{\tau_+} (1-g) (e^{\alpha d} - e^{\alpha v_{+d} t}), \quad (5a)$$

v_d und τ_d stellen wieder in analoger Weise Geschwindigkeit und Laufzeit dar.

2. Spannungsverlauf am Außenwiderstand.

Die Trägerströme bewirken an dem Arbeitswiderstand R (s. Fig. 1) einen gewissen Spannungsabfall, dessen zeitlicher Verlauf oszillographiert wird.

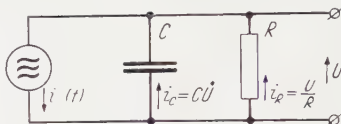
a) *Allgemeines*. Zur Berechnung des Spannungsverlaufes betrachten wir den Eingangskreis, wobei wir das Netzgerät weglassen (wegen seines vernachlässigbar kleinen Innenwiderstandes) und den in der Entladungskammer fließenden Strom i berücksichtigen.

Für diesen Fall kann man aus dem Energiesatz die Differentialgleichung (mit C = Kapazität des Eingangskreises)

$$C \dot{U} + \frac{U}{R} = i(t) \quad (6)$$

für die Spannung über R gewinnen (vgl. z. B. ROSSI und STAUB [6]).

Man kann jedoch auch von dem Ersatzschaltbild ausgehen:



und findet Gl. (6) direkt als Kontinuitätsgleichung für den Strom im Eingangskreis.

Der Strom i ist ja im allgemeinen auch von U abhängig, denn α ist eine Funktion der an der Kammer anliegenden Spannung. In unserem Falle ist jedoch die Ruhe-Kammerspannung U_0 etwa um einen Faktor 10^6 größer als unsere Impulsamplitude U , so daß wir den Innenwiderstand unserer Stromquelle i als unendlich groß annehmen dürfen.

Die Differentialgleichung (6) für U hat die Lösung:

$$U(t) = \frac{1}{C} e^{-\frac{t}{RC}} \left\{ \int_0^t e^{\frac{\vartheta}{RC}} i(\vartheta) d\vartheta + C \cdot U(0) \right\}. \quad (6a)$$

Zur Berechnung des Spannungsverlaufes haben wir nun die oben errechneten Ströme einzusetzen.

Ganz allgemein bilden i_- und i_+ die Hauptkomponenten der Elektronenlawine und stellen in vielen Gasen auch die einzig auftretenden Ströme dar (z.B. in Edelgasen, Wasserstoff, Stickstoff).

Wir wollen eine Elektronenlawine, bei der nur diese beiden Komponenten merklich zum Strom beitragen, als „ideale Elektronenlawine“ bezeichnen. Im allgemeinen benötigt man zur vollständigen Beschreibung der Phänomene jedoch außerdem noch die Ströme i_n der negativen und i_d der dissoziierten Ionen, die für die „Feinstruktur“ des Impulses verantwortlich sind.

b) *Die ideale Elektronenlawine.* Wir integrieren Gl. (6a) zunächst von 0 an bis zu einer Zeit t , die kleiner als τ_- sein soll. Es ergibt sich, da $U(0) = 0$:

$$U(t) = \frac{1}{C} e^{-\frac{t}{RC}} \int_0^t e^{\frac{\vartheta}{RC}} (i_- + i_+) d\vartheta$$

und mit den Werten i_- , i_+ nach Gl. (2) und (3):

$$U(t) = \frac{\varepsilon}{C} \left(\frac{1}{\tau_-} - \frac{1}{\tau_+} \right) \frac{1}{\alpha \nu} \left(e^{\alpha \nu t} - e^{-\frac{t}{RC}} \right).$$

Vernachlässigen wir $e^{-\frac{t}{RC}}$ gegen $e^{\alpha \nu t}$, da dies von der Größenordnung 10^4 bis 10^8 ist, so bekommen wir für den gesamten Spannungshub nach

dem Elektronendurchgang ($t = \tau_-$), wenn wir noch zur Abkürzung

$$RC \alpha v_+ = \varrho \quad (7)$$

setzen,

$$U(\tau_-) = \frac{\varepsilon}{C} \cdot \frac{1}{\alpha d} e^{\alpha d} \frac{1 + \frac{v_+}{v_-}}{1 + \frac{v_+}{v_-} \varrho}. \quad (8)$$

Den für $\varrho=1$ sich einstellenden Wert von $U(\tau_-)$, der also die Driftgeschwindigkeiten der Ladungsträger nicht mehr enthält, bezeichnen wir mit U_- :

$$U_- = \frac{\varepsilon}{C} \cdot \frac{1}{\alpha d} e^{\alpha d}. \quad (8a)$$

Dieser Wert ist für $\varrho=1$ exakt und für $0,1 \leq \varrho \leq \infty$ näherungsweise gültig (Abweichungen von der Größenordnung Promille), nur für sehr kleine ϱ muß die genaue Gl. (8) benutzt werden.

Zahlenbeispiel. Mit $\alpha d = 15$ und $C = 35$ pF ergibt sich für die Spannung der Betrag $U_- = 1$ mV.

Die Spannung steigt auf diesen Wert innerhalb von einigen 10^{-8} sec exponentiell an, die Zeitkonstante dieses Anstieges ist $1/\alpha v_-$, also gleich der mittleren Zeitdifferenz zwischen zwei ionisierenden Stößen.

Wollen wir im folgenden den Effekt der positiven Ionen betrachten, also einen Vorgang, der etwa 10^{-5} sec dauert, so sehen wir zur Vereinfachung der Theorie von der endlichen Laufzeit der Elektronen ab und berücksichtigen ihren Einfluß auf die Impulsform durch folgende Formulierung:

Zur Zeit $t=0$ springt die Spannung über R von $U=0$ auf $U=U_-$.

Wir haben also in Gl. (6a) i_+ nach Gl. (3) und $U(0) = U_-$ einzusetzen:

$$U(t) = \frac{1}{C} e^{-\frac{t}{RC}} \left\{ \frac{\varepsilon}{\tau_+} \int_0^t (e^{\alpha d} - e^{\alpha v_+ \vartheta}) e^{\frac{\vartheta}{RC}} d\vartheta + C \cdot U_- \right\}.$$

Damit folgt für $U(t)$, wenn wir wieder $RC \alpha v_+ = \varrho$ setzen und geeignet zusammenfassen:

$$U(t) = U_- \left[\varrho + (1 - \varrho) e^{-\frac{\alpha d}{\varrho} \cdot \frac{t}{\tau_+}} \right] - \frac{\varepsilon}{\alpha d} \frac{1}{1 + \frac{1}{\varrho}} \left(e^{\frac{\alpha d}{\tau_+} t} - e^{-\frac{\alpha d}{\varrho} \cdot \frac{t}{\tau_+}} \right) \quad (9)$$

$$0 \leq t \leq \tau_+.$$

Dabei gibt der erste Term das Verhalten in der Umgebung $t=0$ an. Der Impuls hat für $t=0$ den Wert U_- und läuft exponentiell mit der Zeitkonstante $\varrho \tau_+ / \alpha d$ in den Wert ϱU_- ein. Insbesondere ist für $\varrho=1$ dann $U(t) = \text{const}$, der Impuls also „auf Rechteckform abgeglichen“. Der dazugehörige Widerstand $R_A = \tau_+ / C \alpha d$ ist der Abgleichwiderstand, und

$\varrho = R/R_A$ erkennt man nun als den normierten Außenwiderstand oder „Abgleichfaktor“.

Der zweite Term von Gl. (9) wird bei $e^{\alpha d} = 3 \cdot 10^6$ erst von $t = 0,8 \tau_+$ an merklich und regelt den Abfall des Impulses. Impulsformen für $\varrho = \frac{1}{2}$, 1 und 2 zeigt Fig. 3 mit normiertem Zeit- und Amplitudenmaßstab.

Wie die Gln. (3) und (8a) zeigen, ist im abgeglichenen Fall $R = U_-/i_+$. Dies ermöglicht eine einfache physikalische Deutung: In diesem Falle genügt die Spannungsdifferenz U_- gerade, um den auf die Kathode auf-

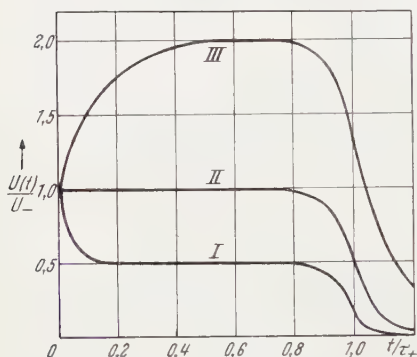


Fig. 3. Impulsformen der idealen Elektronenlawine für verschiedene Werte des Abgleichfaktors ϱ , theoretisch. Kurve I: $\varrho = \frac{1}{2}$, Kurve II: $\varrho = 1$, Kurve III: $\varrho = 2$.

laufenden Ionenstrom über R abzuführen. Daher bleibt die Spannung konstant $= U_-$, solange i_+ konstant bleibt. Ist dagegen z. B. $\varrho > 1$, $R > R_A$ und damit $i_+ > U_-/R$, so wird so lange Ladung an der Kathode angehäuft und damit das Potential dieses Punktes erhöht, bis die Spannungsdifferenz über R zureicht, um pro Zeiteinheit die Ladung $i_+ dt$ abzuführen. Dies ist erreicht, wenn wieder $R = U/i_+$, d. h. wenn $U = \varrho U_-$. Die Spannung über R läuft folglich in den Wert ϱU_- ein.

Zur Messung der Ionenlaufzeit ist es wichtig zu wissen, welchen Spannungswert der Impuls zur Zeit $t = \tau_+$ hat. Setzen wir in Gl. (8) $t = \tau_+$ ein, so können wir $e^{-\alpha d} e$ gegen 1 und erst recht gegen $e^{\alpha d}$ vernachlässigen und erhalten

$$U(\tau_+) = U_- \frac{\varrho^2}{\varrho + 1}. \quad (10)$$

Im abgeglichenen Fall $\varrho = 1$ folgt daraus

$$U(\tau_+) = \frac{1}{2} U_-. \quad (10a)$$

Zur Messung der Ionenlaufzeit ist also die Stelle des Oszillogramms zu benutzen, wo der abgeglichene Impuls auf die Hälfte seiner Amplitude abgefallen ist.

Der horizontale Verlauf des Impulses im Falle $\varrho = 1$ findet sich schon bei [5] abgeleitet, zu einer einwandfreien Darstellung der Impulsform gelangt man jedoch erst durch Lösung der Differentialgleichung (6).

c) *Feinstruktur des Lawinenimpulses.* Zunächst betrachten wir die Impulsverzerrung durch negative Ionen. Der Widerstand R sei so gewählt, daß aus dem Elektronenanteil und dem der positiven Ionen gerade

ein Rechteckimpuls entsteht. Nun fließt ein zusätzlicher, durch negative Ionen verursachter Strom, der die Spannung am Anfang unseres Impulses erhöhen wird. Um den Verlauf dieser Erhöhung ΔU_n zu berechnen, setzen wir den Wert von i_n in Gl. (6a) ein. Da die rechte Seite von Gl. (6a) im Strom i linear ist, genügt es, zur Berechnung des zusätzlichen Spannungsimpulses durch negative Ionen $\Delta U_n(t)$ anzusetzen:

$$U_n(t) = \frac{1}{C} \cdot \frac{1}{C} \cdot K \int_0^t e^{-\frac{t-\theta}{RC}} i_n(\theta) d\theta.$$

Die Integration ergibt:

$$\Delta U_n(t) = \frac{1}{C} \cdot \frac{\varepsilon}{\tau_n} \cdot \frac{f}{1-f} e^{\alpha d} \cdot \frac{1}{1 - \frac{t}{RC} - \alpha \tau_n} \left(e^{-\alpha v_n t} - e^{-\frac{t}{RC}} \right), \quad (11)$$

Vollziehen wir den Abgleich für die positiven Ionen, so müssen wir

$$R = \frac{1}{\sigma} = (1-f) R_d$$

setzen, da ja mehr positive Ionen als Elektronen entstehen und unsere Abgleichbedingung $q=1$ somit in $q=1-f$ übergeht, wie Gl. (4a) und (7a) plausibel machen. Wir vereinfachen das Problem durch die Näherung $v_n = v_+$, was nach vorliegenden Messungen [7] z.B. für Alkohol bei einem Fehler von 1,5% gerechtfertigt ist, und erhalten aus Gl. (11)

$$\Delta U_n(t) = U_- \left(e^{-\alpha v_+ t} - e^{-\frac{t}{1-f} \tau_d} \right).$$

Dieser Verlauf hat ein Maximum der Höhe

$$\Delta U_n^{\max} = U_- \frac{f}{1-f} (1-f)^{1/f}, \quad (12)$$

wofür bei $f \leq \frac{1}{3}$ mit einem Fehler $< 25\%$ gesetzt werden kann:

$$\Delta U_n^{\max} = U_- \frac{f}{1-f} \cdot \frac{1}{e}. \quad (12a)$$

Das Verhältnis f der Wirkungsquerschnitte für die Bildung positiver und negativer Ionen läßt sich also auf einfachste Weise direkt aus der Impulsform, d.h. aus $\Delta U_n^{\max}/U_-$, bestimmen (s. Fig. 4).

Den Einfluß der Dissoziationsprodukte auf die Impulsform kann man auf Grund einer analogen Betrachtung, wie wir sie oben für die positiven Ionen durchgeführt haben, genau erhalten, hier wollen wir uns mit einer Abschätzung begnügen. Es entstehen ja neben einfach ioni-

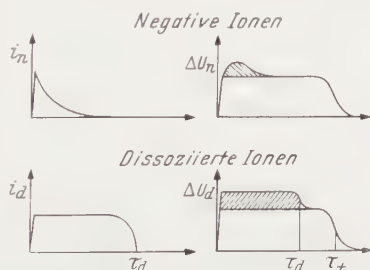


Fig. 4. Verformung des Lawinenimpulses, wenn negative oder dissoziierte Ionen am Stromtransport teilnehmen (theoretisch). Die Fläche unter der zusätzlichen Spannungserhöhung ΔU am Anfang des Impulses ist der Deutlichkeit halber schraffiert.

sierten Dampfmolekülen, die die Driftgeschwindigkeit v_+ haben, auch einige Dissoziationsbruchstücke, die ebenfalls ionisiert sind und mit einer Geschwindigkeit $v_d > v_+$ laufen. Am Impulsverlauf wird sich das so bemerkbar machen, daß dem abgeglichenen Idealimpuls ein von 0 bis zur Zeit τ_d näherungsweise konstanter Spannungsanteil überlagert ist. Ist der Impuls auf die einfach ionisierten Dampfmoleküle, d. h. auf i_+ , abgeglichen, so wird seine Front infolge des zusätzlichen Stromes i_d

leicht überabgeglichen erscheinen. Selbstverständlich ist es durch geeignete Wahl von R möglich, die Impulsfront genau rechteckförmig verlaufen zu lassen, eine graphische Darstellung dieser Verhältnisse gibt Fig. 4.

III. Experimentelle Ergebnisse.

a) Messungen zur Theorie der Elektronenlawine. Fig. 5 zeigt eine Auswahl von Impulsoszillogrammen, wie sie bei Verwendung von gut getrocknetem Alkohol beobachtet werden. Die verschiedenen Impuls-

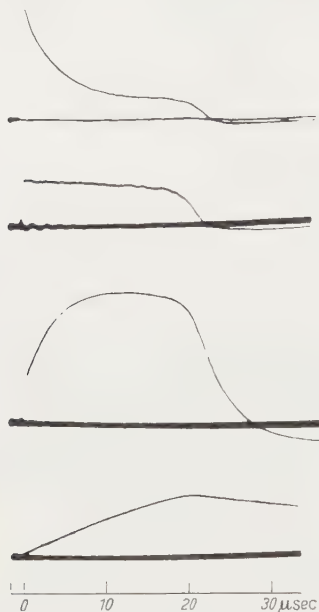


Fig. 5. Oszillogramme von Elektronenlawinen-Impulsen in Alkohol, $E/p = 130$ V/cm Torr, $pd = 9,8$ cm Torr. Die ρ -Werte betragen (von oben nach unten) 0,3; 1,0; 3,0 und $\rho \approx \infty$.

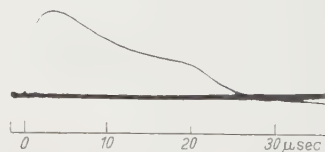


Fig. 6. Oszillogramm einer Elektronenlawine in wasserhaltigem Alkohol. Man erkennt deutlich den vermutlich durch negative Ionen verursachten Buckel am Anfang des Impulses (Daten wie bei den Oszillogrammen der Fig. 5).

formen entsprechen verschiedenen Ladewiderständen in voller Übereinstimmung mit Gl. (9) und Fig. 3. Im Falle $\rho \gg 1$ ist die Nachladung über R sehr gering, weshalb der Impuls nach Ablauf der positiven Ionen, die für einen linearen Spannungsanstieg sorgen, nur sehr langsam auf 0 abklingt. Die Elektronenkomponente, die bei $\rho \gg 1$ ja nur das $(1/\alpha d)$ -fache des Gesamtimpulses ausmacht, wird hier (bei $\alpha d \approx 15$) von der verbreiterten Null-Linie verdeckt.

Die Amplitude der photographierten Impulse ist von der Größenordnung 1 mV. Infolge der statistischen Schwankungen der Ionisierungsausbeute eines Elektrons streut die Impulshöhe ganz beträchtlich, wie dies nach theoretischen Untersuchungen [8] zu erwarten ist. Genauere Messungen hierüber sind in Vorbereitung.

Verwendet man zur Füllung des Plattenzählers ungetrockneten Alkohol, so ergeben sich unter anderem Impulsformen, wie Fig. 6 sie zeigt. Der am Anfang des Impulses aufgesetzte Buckel deutet auf Bildung negativer Ionen hin, die vermutlich dem als Verunreinigung im Alkohol enthaltenen Wasser zuzuschreiben sind. Der Faktor f (s. S. 254) nimmt Werte bis zu $\frac{2}{3}$ an, was zunächst erstaunlich hoch erscheint. Man bedenke jedoch, daß die mittlere Elektronenenergie bei etwa 3 bis 5 eV liegt [9] und daß daher weitaus mehr Elektronen zur Bildung negativer Ionen (H_2O -Einfangresonanz bei 7 eV [10]) als zur Ionisation (Ionisierungsspannung 11,3 V) zur Verfügung stehen. Nähere Untersuchungen hierüber sind im Gange.

Zur quantitativen Prüfung der Theorie bestimmten wir in Methan ϱ einmal aus Gl. (7), wobei α und v_+ durch Beobachtung von U_- und τ_+ dem Oszillogramm entnommen wurden, und einmal direkt. ($\varrho U_- =$ Plateauhöhe des Impulses.) Das Ergebnis zeigen die Tabellen 1 und 2. Bei der Reihe 1 blieben R , C und α konstant und v_+ wurde durch Variation von E/p geändert, während die bei festem E/p aufgenommene Meßreihe 2 die Abhängigkeit des Abgleichfaktors ϱ von R und α wiedergibt. Im ganzen bestätigen die Messungen die oben erhaltenen theoretischen Ergebnisse.

Tabelle 1.

E/p	R (k Ω)	ϱ_{theor}	ϱ_{beob}	αd
70	8	0,53	0,5	14,4
75	8	0,56	0,5	14,4
91,4	8	0,68	0,65	14,4
134	8	1,02	1	14,4
220	8	1,66	1,5	14,4

Tabelle 2.

E/p	R (k Ω)	ϱ_{theor}	ϱ_{beob}	αd
66	8	0,5	0,45	14,4
66	20	1,0	1,1	12,8
66	40	2,3	2	14,4
66	60	3,0	3	12,8

Abgleichfaktor in Methan.

E = Feldstärke (V/cm), p = Druck (Torr), R = Außenwiderstand, $C = 25$ pF, $v_+ = 2,1 \cdot 10^8 E/p$ (cm/sec).

ϱ_{theor} ist aus den beobachteten Werten von αd und τ_+ nach Gl. (7) berechnet.

ϱ_{beob} ist das Verhältnis der Höhe der Elektronenkomponente zur Plateauhöhe des Impulses. (Mittelwert aus Beobachtungen, die um etwa $\pm 10\%$ streuen.)

b) *Messung der Ionengeschwindigkeit.* Wie oben bereits bemerkt, ist die Amplitude der Elektronenlawinen starken Schwankungen unterworfen. Die der Ionenlaufzeit korrespondierende Impulslänge ist dagegen relativ konstant, irgendwelche Schwankungen konnten von uns (bei $\pm 2\%$ Genauigkeit) nicht festgestellt werden. Damit liefert diese

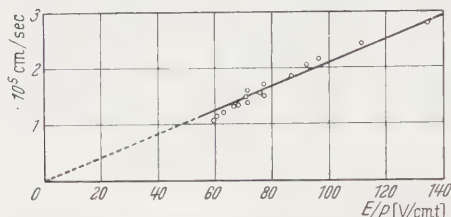


Fig. 7. Driftgeschwindigkeit positiver Ionen in Methan.

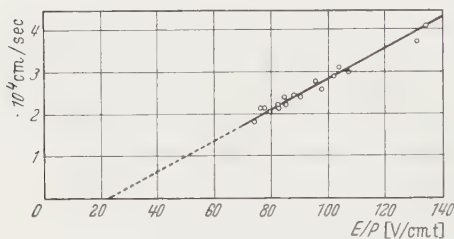


Fig. 8. Driftgeschwindigkeit positiver Ionen in Alkohol.

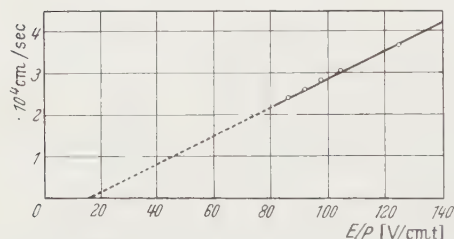


Fig. 9. Driftgeschwindigkeit positiver Ionen in Methylal.

Methode ein genaues Meßverfahren für die Ionengeschwindigkeit v_+ in der Nähe der Durchbruchfeldstärke.

Die Ionengeschwindigkeit wurde in Methan, Alkohol und Methylal als Funktion von E/p bestimmt. (E — Elektrische Feldstärke in V/cm, p = Druck in Torr.) Im E/p -Bereich von 60 bis 140 zeigten sich folgende Abhängigkeiten (mit v_+ in cm/sec):

Methan:

$$v_+ = 2100 E/p,$$

Äthylalkohol:

$$v_+ = 364 [(E/p) - 23].$$

Methylal:

$$v_+ = 335 (E/p) - 17.$$

Die gemessenen Kurven zeigen die Fig. 7, 8 und 9.

Man entnimmt daraus, daß die Ionenbeweglichkeit $v_+ p/E$ in Alkohol und Methylal mit wachsendem E/p ansteigt. Diese Erhöhung ist vermutlich auf die

Anregung von Rotationsschwingtermen des Alkohols und Methylals durch Ionenstoß zurückzuführen. Die mittlere thermische Energie der Alkohol-Ionen würde bei $E/p = 100$ unter der Voraussetzung, daß nur elastische Stöße der Ionen mit Alkoholmolekülen stattfinden, etwa 0,1 eV betragen. Von der gleichen Größenordnung, nämlich 0,12 eV, ist aber die Anregungsenergie einer für alle primären Alkohole charakteristischen Bande [11]. Daher finden unelastische Stöße statt, die bekanntlich den Anstieg der Beweglichkeit mit E/p verursachen [12].

Es ist hierbei zu beachten, daß im Entladungsraum infolge Verwendung eines Hg-Manometers zur Druckmessung immer ein Queck-

silberdampf-Partialdruck von etwa 10^{-3} Torr herrschte. Diese Verunreinigung wird sich jedoch vermutlich wenig auf die Beweglichkeit auswirken, da in organischen Dämpfen zahlreiche Anregungsniveaus sehr niedriger Energie existieren.

Die Genauigkeit unserer Messungen möchten wir mit $\pm 8\%$ angeben, doch bezieht sich diese Angabe nicht auf Schwankungen in der Länge der Oszillogramme, wie oben schon erwähnt, sondern lediglich auf die Ungenauigkeiten bei der Spannungs-, Druck- und Zeitmessung.

IV. Weiterentwicklung der Elektronenlawine.

Wie bereits am Anfang bemerkt wurde, tritt bei der Untersuchung von Elektronenlawinen in organischen Dämpfen die Elektronennachlieferung nach einem TOWNSEND-Mechanismus bis zu Gasverstärkungen von 10^7 bis 10^8 nicht störend in Erscheinung. Doch ist auch hier der Gasverstärkung eine Grenze gesetzt, und zwar durch die Umbildung der Lawine infolge ihrer eigenen Raumladung. Es erhebt sich die Frage, wie weit die durch Eigenraumladung distordierten Lawinen noch als Lawinen im TOWNSENDSchen Sinne ($n(x) = e^{\alpha x}$) anzusprechen sind. Hierzu schätzen wir auf Grund der gebildeten Ladungsmenge die Radialfeldstärke am Lawinenkopf ab.

Unsere Oszillogramme wurden bei $\alpha d = 15$ aufgenommen, die Lawine besteht in dem Falle aus etwa $e^{\alpha d} = 3 \cdot 10^6$ Ionenpaaren. Denken wir uns die gesamte Ladung eines Vorzeichens, z. B. die der Elektronen, in einer Kugel vom Radius $\frac{1}{2} D \tau$ vereinigt (D = Diffusionskoeffizient der Elektronen, τ = Elektronenlaufzeit), so ergibt sich die Feldstärke E dieser Ladungswolke an der Kugeloberfläche, dividiert durch die Elektrodenfeldstärke E_0 , zu etwa 4%. Das Feld wird also durch den Lawinenkopf noch nicht merklich verzerrt, so daß wir ähnlich wie in der Nebelkammer die Impulse als Elektronenlawinenimpulse ansehen können.

Auch bei weiterer Erhöhung der Verstärkung bis etwa 10^8 lassen sich noch einzelne Lawinenimpulse in organischen Dämpfen einwandfrei beobachten. Bei diesen Verstärkungen wird sich am Lawinenkopf ein anodengerichteter Kanal ausbilden, wie er in der Nebelkammer beobachtet worden ist. Für das Impulsozillogramm bedeutet dies, daß lediglich die Elektronenkomponente verändert wird, auf deren genaueren Verlauf hier sowieso nicht Wert gelegt wurde, außerdem wird die Abklingkurve des Ionenstromes (d. h. der Bereich des Impulses, der entsteht, wenn die Ionen in die Kathode hineinwandern) auf wenigen Prozent ihrer Länge kaum merklich variiert. Im ganzen bleibt also die Impulsform die der normalen Elektronenlawine, und die Möglichkeit, einen Impuls auf Rechteckform abzugleichen sowie die Ionenlaufzeit zu messen, bleibt erhalten.

Eine weitere Spannungssteigerung führt zu statistisch verteilten Funkendurchbrüchen. Im Oszillogramm macht sich das dadurch bemerkbar, daß die durch die Elektronen erzeugte Impulsflanke die Aussteuerungsgrenze des Verstärkers innerhalb von Bruchteilen $1 \mu\text{sec}$ überschreitet. Außerdem wird ein schwach leuchtender Funkenkanal beobachtet.

In diesen Fällen haben wir es offenbar mit dem Kanalaufbau eines Durchschlages zu tun, und zwar mit einem sog. Einlawinenkanalaufbau, wie er in reinen Gasen als Durchschlagsform bei Spannungen eintritt, die mindestens 5% größer sind als die statische Durchbruchspannung. Hierbei entwickelt sich aus dem anodengerichteten Kanal der kathodengerichtete, und in dem hierdurch gebildeten Vorentladungskanal entsteht der Funke.

Daß bei so kleinen $p d$ -Werten wie den vorliegenden dieser Einlawinenkanalaufbau zustande kommen kann, beruht ganz wesentlich darauf, daß der Dampfzusatz die Elektronennachlieferung aus der Kathode stark reduziert. Wird der Dampfanteil verringert, so tritt zunehmend der Aufbau in Ionisierungsspielen in Erscheinung, d.h. es treten Impulsketten auf, die entweder durch Ionen oder durch Photoeffekt ausgelöst werden. Über diese Vorgänge wird ausführlicher an anderer Stelle berichtet werden.

Die vorliegende Veröffentlichung ist ein Teil einer Diplomarbeit, die im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg unter Anleitung von Professor Dr. H. RAETHER angefertigt wurde. Für die Einführung in das Problem und zahlreiche förderliche Diskussionen möchte ich Herrn Professor RAETHER herzlich danken.

Zusammenfassung.

Die Form des Spannungsimpulses, die ein Plattenzähler beim Durchgang einer Elektronenlawine liefert, wird mit einfachen Ansätzen für die Ströme, die von den bewegten Ladungsträgern influenziert werden, berechnet und durch aufgenommene Oszillogramme bestätigt. Der Impuls besteht demnach aus einer steilen Stirn, die während der Elektronenlaufzeit exponentiell ansteigt (ihre Zeitkonstante ist die mittlere Zeitdifferenz zwischen zwei ionisierenden Stößen), und einem durch die positiven Ionen hervorgerufenen Anteil, dessen Amplitude vom Ladewiderstand der Kammer abhängt und dessen Länge in enger Beziehung zur Laufzeit der positiven Ionen steht, so daß diese leicht daraus ermittelt werden kann. Eine an den Impulsen beobachtete Feinstruktur kann als Einfluß von negativen Ionen gedeutet werden.

Nach dieser Methode wird die Ionengeschwindigkeit in Abhängigkeit von E/p im Bereich 60 bis 140 V/cm Torr in Methan, Alkohol und Methylal bestimmt. In Methan nimmt v proportional mit E/p zu, in

Alkohol und Methylal macht sich die Erhöhung der Beweglichkeit durch unelastische Stöße geltend.

Infolge Verwendung organischer Dämpfe tritt bis zu Gasverstärkungen von etwa 10^8 durch Unterdrückung des γ -Effektes keine Weiterentwicklung der Lawine durch TOWNSEND-Aufbau ein, die Entladung entwickelt sich bei weiterer Steigerung der Gasverstärkung auf dem Wege des Einlawinen-Kanalaufbaues zu einem Funken.

Literatur.

[1] RAETHER, H.: *Ergebn. exakt. Naturw.* **22**, 73 (1949). — [2] TROST, A.: *Phys. Z.* **36**, 801 (1935). — [3] KEUFFEL, J. W.: *Rev. Sci. Instrum.* **20**, 202 (1949). — [4] PIDD, R. W., and L. MADANSKI: *Phys. Rev.* **75**, 1175 (1949). — *Rev. Sci. Instrum.* **21**, 407 (1950). — [5] CHRISTIANSEN, J.: *Z. angew. Phys.* **4**, 326 (1952). — [6] ROSSI, B. B., and H. H. STAUB: *Ionisation Chambers and Counters*. New York 1949. — [7] KNOLL-OLLENDORFF-ROMPE: *Gasentladungstabellen*. Berlin 1935. — [8] WEJSMAN, R. A.: *Phys. Rev.* **75**, 833 (1949). — [9] HEALEY, R. H., and J. W. REED: *Behaviour of Slow Electrons in Gases*. Sidney 1941. — [10] MANN, M. M., A. HUSTRULID and J. T. TATE: *Phys. Rev.* **58**, 340 (1940). — [11] SCHÄFER-MATOSSI: *Das ultrarote Spektrum*. Berlin 1930. — [12] DOSSE-MIERDEL: *Der elektrische Strom im Hochvakuum und in Gasen*. Leipzig 1945.

Hamburg, Institut für Angewandte Physik der Universität.

Elektronen-Nachlieferung bei Lawinenentladungen in Gas-Dampf-Gemischen.

(Ein Beitrag zum Mechanismus des Plattenzählers.)

Von

K. J. SCHMIDT.

Mit 4 Figuren im Text.

(Eingegangen am 4. Juni 1954.)

I. Einleitung.

In einer früheren Arbeit [1] wurde die Elektronenlawine im homogenen Feld des Plattenzählers durch Aufnahme von Stromoszillogrammen untersucht. Als Ergebnis dieser Experimente stellte sich heraus, daß bei geeigneter Wahl der Zeitkonstanten des Entladungskreises die Elektronenlawine einen Rechteckimpuls liefert, dessen Höhe ihrer mittleren Elektronenzahl proportional und dessen Länge gleich der Ionenlaufzeit τ_+ ist. Damit die Impulse dieser Elektronenlawine das Eingangsrauschen des Breitbandverstärkers wesentlich übersteigen, muß der Zähler mit organischen Dämpfen gefüllt werden. In reinen Gasen gestaltet der sog. γ -Effekt die Entladung um, sobald bei $p \cdot d$ -Werten von etwa 10^1 Torr · cm die Lawine auf etwa 10^3 Trägerpaare angewachsen ist: Durch die vom Lawinenkopf emittierte Strahlung werden an der Kathode Photoelektronen und durch die zurücklaufenden Ionen Sekundärelektronen ausgelöst, wodurch die Entladung selbständig wird und in eine andere Entladungsform umkippt. In organischen Dämpfen hingegen sinkt der Koeffizient der Elektronennachlieferung, das ist die Zahl I' der von einer Lawine erzeugten Nachfolgeelektronen, dividiert durch die Elektronenzahl e^{zd} dieser Lawine, auf Werte $< 10^{-8}$ ab, so daß einzelne Elektronenlawinen von 10^7 und mehr Trägern ohne irgendwelche Nacheffekte erhalten werden können.

Die Frage der Elektronennachlieferung (abgekürzt EN) in Dämpfen wurde hinsichtlich ihrer Anwendung beim selbstlöschenden Zählrohr intensiv bearbeitet und von KORFF [2] zusammenfassend dargestellt. Es ergab sich, daß die hierbei wesentliche Eigenschaft organischer Moleküle ihre Fähigkeit zur Dissoziation ist. Einmal wird nämlich die vom Lawinenkopf ausgesandte Strahlung unter Dissoziationserscheinungen absorbiert und kann (bei hinreichend hohem Fülldruck) nicht auf die Kathode gelangen. Ferner neutralisieren sich die positiven Ionen vor der Kathode und verbleiben in einem angeregten Zustand, der prädissoziationsfähig ist, wenn das angeregte Niveau, charakterisiert

durch den Energiewert: Ionisierungsenergie abzüglich Austrittsarbeit der Kathode, im Dissoziationskontinuum des Dampfspektrums liegt.

Bei geeigneter Auswahl von Füllgas und Kathodenwerkstoff werden also die neutralisierten Ionen prädissoziieren, ohne zu strahlen, d. h. sie sind nicht imstande, Nachlieferungselektronen zu erzeugen. Die Wahrscheinlichkeit, daß es einem angeregten Molekül gelingt, vor der Dissoziation durch Photoeffekt oder direkten Stoß aus der Kathode ein Sekundärelektron auszulösen, ist nach einer von KORFF durchgeführten Abschätzung von der Größenordnung 10^{-10} .

Um für das folgende eine eindeutige Terminologie zu haben, wollen wir Substanzen wie O_2 , N_2 , H_2 , Edelgase usw. als „Gase“ bezeichnen, während die Stoffe, die durch ihre Fähigkeit zur Prädissoziation die EN in dem oben geschilderten Sinne unterdrücken, „Dämpfe“ genannt werden sollen (so z. B. auch CH_4).

Auch in Gas-Dampf-Gemischen beobachtet man bei geeigneter Zusammensetzung ein Ausbleiben der EN bis zu hohen Gasverstärkungen. Dies führt KORFF darauf zurück, daß das Licht wieder — wie im Fall reinen Dampfes — von den Dampfmolekülen absorbiert wird, während die entstehenden Gasionen sich auf dem Wege zur Kathode durch Stoß mit Dampfmolekülen umladen, so daß nur Dampfionen die Kathode erreichen.

Das ist jedoch nur möglich, wenn die Ionisierungsarbeit des Dampfes kleiner ist als die Ionisierungsenergie des Gases. Im umgekehrten Fall sollte keine Umladung stattfinden. Außerdem sollte bei abnehmendem Dampfpartialdruck die löschende Eigenschaft des Dampfes allmählich verschwinden, da die Umladungswahrscheinlichkeit für Gasionen abnimmt.

Diese beiden Folgerungen der Theorie wurden im *Zählrohr* qualitativ geprüft. KORFF konnte zeigen, daß ein methangefülltes Zählrohr (Ionisierungsspannung 13,1 V) beträchtliche Zugaben von Argon (Ionisierungsspannung 15,6 V) verträgt, ohne daß sich an den selbstlöschenden Eigenschaften des Zählrohres etwas ändert. Setzt man hingegen Xenon (Ionisierungsspannung 12,1 V) zu, so zeigt sich schon bei spurenweiser Zugabe eine deutliche Verschlechterung des Plateaus, ein Xenongehalt von 3 % paralyisiert das Plateau völlig, und jeder registrierte Impuls zeigt sich auf dem Oszillographen als Kette von Einzelimpulsen.

FRIEDMAN [3] zeigte, daß in einem mit 200 Torr Argon gefüllten Zählrohr 0,25 % CH_2Br_2 für den Löschvorgang noch ausreichen, bei 0,05 % treten häufig Mehrfachimpulse auf und bei 0,01 % wird die Entladung praktisch kontinuierlich.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die EN im *ebenen (Platten-)Zähler* genauer zu untersuchen. Der apparative Aufbau ist der gleiche, wie er bereits früher zur Untersuchung von Elektronenlawinen herangezogen

worden war [1]. Es werden Elektronenlawinen erzeugt und oszillographisch sichtbar gemacht. Lösen nun bei Steigerung der Gasverstärkung die vom Lawinenkopf zurücklaufenden Ionen, die fast alle zur Zeit τ_+ an der Kathode ankommen, Nachfolgeelektronen aus, so wird sich an den Impuls ein zweiter, dritter usf. anschließen. Für die Untersuchung dieser Lawinenfolgen gleicht man die Impulse zweckmäßigerweise nicht auf Rechteckform ab, sondern benutzt den sog. unterabgegliehenen Fall, da sich hierbei der Beginn eines neuen Impulses durch eine aufgesetzte Spitze bemerkbar macht und daran leicht kenntlich ist. Fig. 1 zeigt einen unterabgegliehenen Impuls und den theoretisch zu erwartenden Impulsverlauf bei drei aufeinanderfolgenden Lawinen.

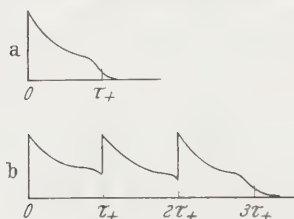


Fig. 1 a u. b.

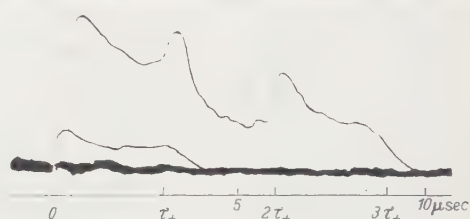


Fig. 2.

Fig. 1 a u. b. a Impuls einer Elektronenlawine, unterabgeglieher Fall. τ_+ ist die Ionenlaufzeit. b Impulsverlauf dreier, im Abstand der Ionenlaufzeit aufeinanderfolgender Elektronenlawinen (theoretisch). Die erste Lawine ist durch ein Photoelektron der von außen kommenden Strahlung erzeugt, die zwei folgenden durch die zurücklaufenden Ionen der vorhergehenden Elektronenlawinen.

Fig. 2. Oszillogramm einer Mehrfachlawine (Lawinenkette). Eine Einfachlawine ist zufällig nachträglich darübergeschrieben. Zur Deutung der Aufnahme vgl. Fig. 1.

Fig. 2 zeigt als Beispiel das Oszillogramm eines solchen Mehrfachimpulses. Erhöht man durch Vergrößerung der Verstärkung die EN-Wahrscheinlichkeit noch weiter, so treten schließlich lange Ketten von Impulsen auf, die zur selbständigen Entladung überleiten. Die dazu nötige mittlere Verstärkung wurde durch Beobachtung der Impulsamplitude auf dem Oszillographen abgeschätzt und als „Grenzverstärkung V_G “ notiert. Diese ist noch von anderen Parametern der Gasentladung abhängig, in erster Linie vom Dampfpartialdruck und der Ionenlaufzeit. Eine quantitative Formulierung dieser Abhängigkeit erlaubt es, die oben zitierten Vorstellungen über den Entladungsablauf experimentell zu prüfen.

II. Berechnung der EN-Wahrscheinlichkeit in Gemischen.

Nach Ablauf der Elektronenlawine bewegen sich die Gasionen zur Kathode zurück. Hierbei stoßen sie mit Dampfmolekülen zusammen, von denen sie mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit umgeladen werden. Da die Dampfionen vor der Kathode prädissoziieren, scheiden sie für den Nachlieferungsvorgang aus und wir haben unser Augenmerk lediglich auf die die Kathode erreichenden Gasionen zu richten.

Es sei

S = Zahl der gaskinetischen Stöße eines Gasions mit Dampfmolekülen auf dem Weg Anode—Kathode,

\bar{S} = Mittlere Zahl der zur Umladung erforderlichen gaskinetischen Stöße.

V = Ionenzahl der Lawine.

x = Relative Anzahl der Gasionen pro Lawine.

γ = Zahl der von der Kathode emittierten Elektronen pro auftreffendes positives Ion.

Die Wahrscheinlichkeit für ein Ion, nach S -Stößen noch nicht umgeladen zu sein, beträgt $(1 - 1/\bar{S})^S \approx e^{-S/\bar{S}}$.

Folglich ist die Zahl der auf der Kathode ankommenden Gasionen angenähert gleich der Zahl der entstehenden, $x \cdot V$, multipliziert mit dem Absorptionsfaktor

$$x V e^{-S/\bar{S}}.$$

Diese lösen insgesamt

$$I = \gamma x V e^{-S/\bar{S}}. \quad (1)$$

Nachfolgeelektronen aus. Wählt man die Parameter der Gasentladung (z.B. Feldstärke und Druck) so, daß etwa gerade jeder Impuls einen Nachimpuls besitzt (Auftreten langer Impulsketten), dann ist $I' = 1$ und die eingestellte „Grenzverstärkung“ V_G gehorcht der Gleichung

$$\ln V_G = \sigma + S/\bar{S}, \quad (2)$$

wobei

$$\ln \frac{1}{\gamma x} = \sigma \quad (3)$$

gesetzt war.

Gl. (2) ist der Ausgangspunkt unserer weiteren Untersuchungen. Wir wollen sie für den Plattenzähler und für das Zählrohr spezialisieren.

a) Plattenzähler.

d = Plattenabstand,

P = Partialdruck des Gases,

p = Partialdruck des Dampfes,

v_{th} = thermische Geschwindigkeit der Ionen (ungerichtet),

v_+ = Driftgeschwindigkeit der Ionen (in Feldrichtung),

λ = freie Weglänge eines Gasions im Dampf von 1 Torr.

Die Gesamtzahl S der Stöße bekommen wir, indem wir die Stöße pro Sekunde mit der Ionenlaufzeit multiplizieren:

$$S = \frac{v_{th} \cdot p}{\lambda} \cdot \frac{d}{v_+}.$$

Näherungsweise ($p \ll P$) nehmen wir an, daß wir uns bei E/P -Werten von 100 bis 200 V/cm · Torr im Gebiet des elastischen Stoßes der Ionen

mit den Gasmolekülen befinden, dafür gilt (vgl. z.B. [4]): $v_{th} = 2v_+$. Also ist im Plattenzähler

$$\ln V_G = \sigma + 2pd/\lambda \bar{S}$$

und die Grenzverstärkung bei kleinem p/P nur vom Dampfdruck, nicht vom Totaldruck abhängig. Man kann damit die beiden den Nachlieferungsvorgang kennzeichnenden Parameter, nämlich die kathodenabhängige Ausbeute γ_x und die gemischabhängige Stoßzahl \bar{S} durch eine einzige Meßreihe unmittelbar erfassen.

Mit der Abkürzung

$$s = 2/\lambda \bar{S} \quad (4a)$$

lautet die Gl. (1)

$$I = \gamma_x V_G e^{-s p d}, \quad (4)$$

die damit die Form einer Absorptionsbeziehung annimmt. Der Dampf wirkt wie ein Absorber für Gasionen, vergleichbar etwa der Absorption von Lichtquanten in einem Gas.

b) Zählrohr.

Nach STEVER [5] beträgt die Ionenlaufzeit im Zählrohr genähert (mit d = Kathodenradius und V = Ladung pro cm Zählendrahtlänge)

$$\tau_+ = \text{const} \cdot \frac{P d^2}{V}.$$

wobei const hauptsächlich die Beweglichkeitskonstante enthält. Man darf im Zählrohr in guter Näherung mit konstanter Beweglichkeit rechnen, da die E/p -Werte auf dem größten Teil des Ionenweges < 20 sind.

Die Stoßzahl pro sec ist wieder $p v_{th}/\lambda$, so daß Gl. (2) lautet:

$$\ln V_G = \sigma + \frac{\text{const } v_{th}}{V_G \cdot \lambda \cdot \bar{S}} \cdot P p d^2. \quad (5)$$

Später zu diskutierende Messungen mit dem Zählrohr [6] sind unter der Voraussetzung $V_G \approx \text{const}$ gemacht worden, fassen wir alle in Gl. (5) enthaltenen Konstanten, die also nur von der Art des Gemisches und der Kathodenbeschaffenheit abhängen, zu einer (Q) zusammen, so folgt

$$P d \cdot p d = Q \quad (6)$$

$$Q = (\ln V_G - \sigma) \cdot V_G \lambda \bar{S} / \text{const} \cdot v_{th}. \quad (6a)$$

Wir sehen, daß infolge der komplizierten Beweglichkeitsformel die Verhältnisse beim Zählrohr weit weniger übersichtlich sind als im Plattenzähler.

Der sinnfällige Zusammenhang mit einem Absorptionsvorgang wird in der Formel für das Zählrohr völlig verdeckt, und die Größen \bar{S} und σ sind nur sehr umständlich aus den gemessenen Werten zu bekommen.

III. Experimentelle Ergebnisse.

Vor dem Beginn jeder Meßreihe wurde die Entladungskammer mehrere Stunden lang auf Hochvakuum evakuiert und dann mit der Dampfkomponente gefüllt, je nach dem beabsichtigten Mischungsverhältnis mit Drucken von 5 bis 10 Torr. Ferner wurde ein mit dem Rezipienten durch einen Hahn verbundenes Vorratsgefäß mehrfach mit dem zur Mischung verwendeten Gas gespült und schließlich auf den durch das Mischungsverhältnis vorgeschriebenen Druck aufgefüllt. Die Mischung wurde durch Öffnen des Verbindungshahnes zwischen Rezipient und Vorratsvolumen hergestellt.

Während einer Meßreihe blieb, um Verunreinigungseffekte weitgehend auszuschalten, das Mischungsverhältnis konstant und der Totaldruck wurde durch Abpumpen mit der Diffusionspumpe schrittweise erniedrigt. Aus dem bekannten Mischungsverhältnis und dem gemessenen Totaldruck ermittelten wir dann den Dampfpartialdruck.

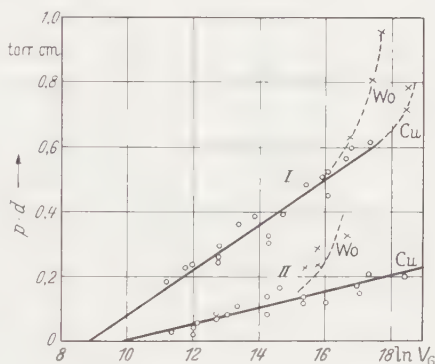


Fig. 3. Umladung von Argon-Ionen in Methan (I) und Alkoholdampf (II). Cu = Kupferkathode, WO = Wolframoxydkathode, Diskussion im Text.

a) Messungen mit dem Plattenzähler.

Fig. 3 zeigt den Verlauf $\ln V_G$ gegen $p d$ für die Gemische Argon—Alkohol und Argon—Methan. Als Kathodenmaterial wurden Kupfer und oxydiertes Wolfram benutzt. Zunächst zeigt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit der geforderte lineare Zusammenhang mit $\ln V_G$ und $p d$.

Zur Messung von V_G ist zu sagen, daß dieser Wert infolge der Streuung der Lawinen in ihrer Amplitude nur bis auf einen Faktor 3 sicher angegeben werden kann, was aber doch noch zu einer befriedigenden Meßgenauigkeit führt, da V_G in unser Problem nur logarithmisch eingeht.

Für den „Absorptionskoeffizienten“ s (s. S. 270) ergibt sich als Mittel aus sechs Meßreihen

$$\text{Argon—Alkohol } s = 40 \text{ Torr}^{-1} \text{ cm}^{-1} \pm 20 \%,$$

$$\text{Argon—Methan } s = 14 \text{ Torr}^{-1} \text{ cm}^{-1} \pm 20 \%.$$

Für \bar{S} folgt daraus nach Gl. (4a) mit aus vorliegendem Tabellenmaterial [7] berechneten Werten für λ :

$$\text{Argon—Alkohol } \lambda = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \quad \bar{S} = 14 \text{ Stöße},$$

$$\text{Argon—Methan } \lambda = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \quad \bar{S} = 24 \text{ Stöße}.$$

Nach 14 bzw. 24 Stößen ist also die Menge der vorhandenen Gasionen im Mittel auf den e -ten Teil reduziert.

Aus den Kurven der Fig. 3 läßt sich auch die Größe σ gewinnen und daraus γx , die Ausbeute der Kathode multipliziert mit der relativen Anzahl der entstehenden Gasionen. Man erhält

$$\left. \begin{array}{l} \text{Argon—Alkohol—Cu-Kathode} \\ \text{Argon—Alkohol—WO-Kathode} \end{array} \right\} \gamma x = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Argon—Methan—Cu-Kathode} \\ \text{Argon—Methan—WO-Kathode} \end{array} \right\} \gamma x = 1,2 \cdot 10^{-4}.$$

Auffallend ist, daß zwischen den verschiedenen Kathodenmaterialien trotz der großen Differenz der Austrittsarbeiten (Cu: 4,5 eV, WO: 9,2 eV) kein Unterschied in der Ausbeute besteht (x ist vermutlich bei gleicher Gemischzusammensetzung und etwa gleicher Gasverstärkung konstant), daß aber eine deutliche Abhängigkeit von der Dampfart zu erkennen ist. Es ist daher wohl anzunehmen, daß sich die Kathodenoberfläche mit einer Schicht von Dampfmolekülen belädt, die im wesentlichen die Ausbeute bestimmt.

b) Diskussion der vorliegenden Zählrohrmessungen.

Diese wurden von KRUMBEIN [6] durchgeführt. Er erniedrigte bei festem Totaldruck den Partialdruck des Dampfes so lange, bis das Plateau des Zählers noch vorhanden, aber kürzer als 5 V war (von der gleichen Größenordnung war seine Unsicherheit in der Spannungsmessung). KRUMBEIN betont, daß er bei seinen Beobachtungen ganz kurz unterhalb der Koronaschwelle der Zählrohrrentladung gearbeitet habe, daß also (in unserer Formulierung) Γ nahe bei 1 war. Da außer diesem über Γ nichts weiteres aus der KRUMBEINSCHEN Messung hervorgeht, schätzen wir es durch $\Gamma = 1$ ab und benutzen Gl. (2) zu ihrer Diskussion. Für diesen Fall hat KRUMBEIN die Zahl M_{12} der gaskinetischen Stöße berechnet, die ein Gasion auf seinem Weg zur Kathode von den Dampfmolekülen erleidet, dies entspricht unserer Stoßzahl S . M_{12} trägt dort die Bezeichnung „average least number of collisions to assure electron transfer“, eine Definition, der wir uns nur bedingt anschließen können. Eine kleinste Stoßzahl für sichere Umladung gibt es nicht, da die Wahrscheinlichkeit von S exponentiell abhängt. Man kann nur eine Schranke für die EN-Wahrscheinlichkeit annehmen, unterhalb der sie nicht stört. Die Größe dieser Schranke ist aber gar keine Gaskonstante, sondern hängt ganz wesentlich von der Gasverstärkung ab. Läßt man z.B. $\Gamma = 10^{-2}$ zu, so wird dieser Wert bei $V = 10^4$ mit einem anderen S -Wert realisiert als bei $V = 10^8$. Dagegen ist der Wert von \bar{S} nur eine Funktion der verwendeten Gase und Dämpfe und daher geeignet, den Einfluß der Gemischart auf den Nachlieferungsprozeß darzustellen.

Um von den KRUMBEINSchen Werten M_{12} auf S zu schließen, benötigen wir nach Gl. (2) $\ln V_G$ und σ . Die Verstärkung am Anfang des GEIGER-Bereiches liegt bei einigen 10^8 , weshalb wir $\ln V_G = 20$ setzen. σ ist nach unseren Messungen etwa 10 (KRUMBEIN gibt hierüber nichts an). Demnach wäre

$$\bar{S} = M_{12}/10.$$

Nun ist die Abschätzung $\Gamma = 1$ sicher zu ungünstig, nehmen wir statt dessen $\Gamma = 1\%$ an, dann wird

$$\bar{S} = M_{12}/15.$$

Über die Güte des Plateaus gibt KRUMBEIN ebenfalls nichts an, es ist jedoch zu vermuten, daß Γ zwischen den oben gegebenen Grenzen liegt.

Fig. 4 zeigt, daß auch hier das aus unseren Überlegungen folgende allgemeine Gesetz $p d \cdot P d = \text{const}$ der Gl. (6) näherungsweise erfüllt ist. Eine bessere Darstellung der Messungen wäre durch $p d (P d)^{0,6} = \text{const}$ gegeben, doch kann dieser Zusammenhang vorläufig nicht theoretisch gedeutet werden. Außerdem ist es fraglich, wie weit die p -Werte für extrem kleine Dampfanteile (einige 10^{-5}) noch zuverlässig sind.

Für die mittlere Stoßzahl, die zur Umladung notwendig ist, ergibt sich durch Auswertung der KRUMBEINSchen Messungen:

$$\text{Argon—Äthylazetat} \quad \bar{S} = M_{12}/10 = 14, \quad \bar{S} = M_{12}/15 = 9,$$

$$\text{Argon—Methan} \quad \bar{S} = M_{12}/10 = 53, \quad \bar{S} = M_{12}/15 = 35$$

in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit den beim Plattenzähler ermittelten Werten. Eine nähere Diskussion ist leider mangels Kenntnis der von KRUMBEIN benutzten Werte für die freie Weglänge und die Gasverstärkung nicht durchführbar.

c) Einfluß des Photoeffektes im Plattenzähler.

Wir haben bisher bei unserer Betrachtung der EN-Wahrscheinlichkeit den Photoeffekt völlig ignoriert. Tatsächlich stört er auch die Messungen der Argon—Alkohol—Cu-Meßreihe nicht. Bei allen anderen Kombinationen tritt bei sehr hohem Dampfanteil (entsprechend hohen Verstärkungen ab etwa e^{16}) laut Fig. 3 eine charakteristische Veränderung der Impulse auf: Die Oszillogramme zeigen statt der charakteristischen



Fig. 4. Umladung von Argon-Ionen in Äthylazetat im Zählrohr. Meßpunkte nach KRUMBEIN. Ausgezogene Linie: $p d \cdot P d = \text{const}$, gerissene Linie: $p d \cdot (P d)^{0,6} = \text{const}$.

Mehrfachimpulse der Ionen-EN Durchschläge mit einer Anstiegszeitkonstante von größenordnungsmäßig 10^{-6} sec. Die beobachteten Anstiegszeiten lassen eine Deutung als Einlawinen-Kanalaufbau oder Aufbau in Ionisierungsspielen durch positive Ionen nicht zu, weshalb wir vermuten, daß in diesem Falle durch Photoeffekt ausgelöste Lawinketten das Selbständigwerden der Entladung herbeiführen (Mehrlawinen-Kanalaufbau [8]).

Die Meßwerte, bei denen dieses Verhalten beobachtet wurde, sind als Kreuze in die Fig. 3 eingetragen worden. Man sieht deutlich, wie sie aus dem Zusammenhang der übrigen Punkte herausfallen. Für den Photoeffekt gilt ja in erster Näherung, da die Strahlung des Lawinkopfes vom Dampf absorbiert wird, ebenfalls für die Zahl der Nachfolger Gl. (4) mit anderen Konstanten γ' , α' und s' . Für die Grenzverstärkung, bei der die Entladung durch Photoeffekt selbständig wird, erhalten wir also auch eine Beziehung der Art $\ln V_G' = \sigma' + s' \cdot \phi d$. Bestimmen wir die Neigung der durch die gekreuzten Punkte gelegten Geraden, so werden wir für s' , den Absorptionskoeffizienten für Lawinstrahlung, auf die Größenordnung $1 \text{ Torr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ geführt. Dies stimmt größenordnungsmäßig überein mit dem von ALDER u. a. [9] angegebenen Wert für den Absorptionskoeffizienten der Strahlung einer Zählrohr-entladung in Alkoholdampf, $s' = 0,84 \text{ Torr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Ausführlichere Untersuchungen hierüber sind im Gange.

Von allgemeiner Bedeutung ist noch die Frage nach der EN, wenn das Ionisierungspotential des Dampfes das des Gasanteils übersteigt. Aus energetischen Gründen kann dann, wie oben schon erwähnt, keine Umladung wie in den bisher betrachteten Fällen stattfinden, die kritische Verstärkung müßte also in gewissen Grenzen unabhängig von der Größe des Dampfzusatzes werden. Wir untersuchten daraufhin das eingangs angeführte Gemisch Xenon—Methan auf Ionen—EN. Die Oszillogramme zeigten entweder einzelne Lawinen oder (bei höherem Xe-Anteil) Impulse, die durch Photoeffekt erzeugten Lawinketten, wie oben ausgeführt, entsprachen. Bei Steigerung der Verstärkung traten Kanaldurchschläge auf. In keinem Falle wurden durch positive Ionen verursachte Impulsketten beobachtet, d.h. beim Aufbau dieser Entladung tritt die EN durch positive Ionen gegenüber dem Photoeffekt um Größenordnungen zurück.

Dies ist nicht im Widerspruch zu den früher angezogenen Messungen von KORFF [2], denn im Zählrohr laufen die durch Photoeffekt erzeugten Nachfolgelawinen in den Ionenschlauch hinein und beeinträchtigen den Entladungsverlauf nicht, da sich das Zählrohr dann gerade in der Totzeitperiode befindet. Diese ist sicher beendet, wenn die positiven Ionen an der Kathode ankommen, d.h. dieses Meßverfahren erfaßt nur deren Nachlieferungselektronen.

Die vorliegende Arbeit wurde als Teil einer Diplomarbeit im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg ausgeführt. Dem Institutsleiter Professor Dr. H. RAETHER, der die Anregung zu dieser Untersuchung gab, möchte ich dafür und für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit meinen besten Dank sagen.

Zusammenfassung.

Es werden Stromimpulse von Elektronenlawinen im Plattenzähler, der mit einem Gas-Dampf-Gemisch gefüllt ist, oszillographiert. Beim Überschreiten einer gewissen maximalen Amplitude erzeugen die zur Kathode zurücklaufenden positiven Ionen eine Kette von Nachfolgelawinen. Diese Grenzamplitude ist vom verwendeten Gasgemisch und vom Kathodenwerkstoff abhängig und kann als Funktion der übrigen Parameter der Gasentladung theoretisch gewonnen werden.

Die Theorie fußt auf den herrschenden Vermutungen über den Mechanismus bei selbstlöschendem Zählrohr und wurde im Plattenzähler bestätigt. Auch die vorhandenen Messungen mit dem Zählrohr lassen sich damit erfassen.

Danach ist die maximale Gasverstärkung (Grenzverstärkung) von der Stoßzahl eines Gasionen gegen Dampf-moleküle exponentiell abhängig. Diese Beziehung vereinfacht sich im Plattenzähler dahin, daß die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung von Nachfolgeelektronen vom Dampfpartialdruck exponentiell abhängig wird, während der Gasanteil nur die Beweglichkeit beeinflußt und bei kleinem Dampfzusatz nicht in die Grenzverstärkung eingeht.

Bei gewissen Kombinationen von Gas und Kathodenwerkstoff machen sich Abweichungen von der Theorie bemerkbar, die unter der Annahme eines kathodischen Photoeffektes verstanden werden können. Der daraus zu gewinnende Zahlenwert für den Absorptionskoeffizienten von Lawinenstrahlung in Dampf stimmt größenordnungsmäßig mit den Resultaten anderer Autoren überein.

Literatur.

[1] SCHMIDT, K. J.: Z. Physik **139**, 251 (1954). — [2] KORFF, S. A., and R. D. PRESENT: Phys. Rev. **65**, 274 (1944). — [3] FRIEDMAN, H.: Proc. IRE **37**, 791 (1949). — [4] DOSSE-MIERDEL: Der elektrische Strom im Hochvakuum und in Gasen. Leipzig 1945. — [5] STEVER, H. G.: Phys. Rev. **68**, 31 (1942). — [6] KRUMBEIN, A. D.: Rev. Sci. Instrum. **22**, 821 (1951). — [7] LANDOLT-BÖRNSTEIN: Physikalisch-Chemische Tabellen. Berlin 1923. — [8] RAETHER, H.: Z. angew. Phys. **5**, 211 (1953). — [9] ALDER, F., E. BALDINGER, P. HUBER u. F. METZGER: Helv. phys. Acta **20**, 73 (1947).

Hamburg, Institut für Angewandte Physik der Universität.

Zur Begründung der wellenmechanischen Elektronentheorie.

Von

WALTER GLASER*.

(Eingegangen am 4. Juni 1954.)

Das Verhalten des Elektrons im elektrisch-magnetischen Feld wird vom Standpunkt der Wellenmechanik am prägnantesten durch die DIRACsche Wellengleichung beschrieben. P. DIRAC hat seine berühmte Wellengleichung durch einen genialen Linearisierungsprozeß aus der relativistischen SCHRÖDINGER-GORDON-Gleichung auf formal-mathematischem Wege gefunden. Eine physikalisch einleuchtende Begründung und Interpretation dieser Wellengleichung gehört daher zu den noch offenen Problemen der modernen Physik.

Im folgenden möchte ich zu zeigen versuchen, daß man auch im Rahmen gewohnter Vorstellungen durch eine natürliche Erweiterung der MAXWELL-LORENTZschen Elektronentheorie zu einer wellenmechanischen Elektronentheorie gelangen kann. In einer bestimmten Interpretation ist diese im kräftefreien Fall mit dem DIRACschen Gleichungssystem äquivalent. Wenn man aber die Betrachtungen in einer Richtung weiterführt, die von derjenigen der konventionellen Deutung verschieden ist, so scheint es, daß man auf diese Weise zu einem Verständnis der inneren Struktur des Elektrons gelangen kann. Der Grundgedanke unserer Theorie besteht darin, daß wir im Vakuum eine (verborgene) Magnetisierung annehmen, die so bestimmt wird, daß sie in den makroskopischen LORENTZschen Bewegungsgleichungen nicht in Erscheinung tritt. Dies ist die eigentliche Wurzel des Elektronenspins. Als ein wesentliches Ergebnis werden wir eine endliche Ruhenergie des Elektrons und einen damit in Zusammenhang stehenden „Elektronenradius“ sowie den (anormalen) Faktor e/mc zwischen Eigendrehimpuls und magnetischem Moment erhalten. Elektronenradius, BOHRscher Radius, DE BROGLIE- und COMPTON-Wellenlänge erscheinen in unserer kovarianten Fassung der Wellenmechanik des Elektrons in einheitlicher Weise jeweils als eine „charakteristische Länge“ einer Ladungsverteilung bzw. genauer als reziproker Betrag eines Vierervektors von der Dimension einer reziproken Länge. Die Theorie ergibt für das Elektron ein kleines, zusätzliches magnetisches Moment zu dem vom Spin herrührenden Moment, das gleich ist dem Produkt aus Elektronenladung und Elektronenradius. Um unseren Gedanken auszuführen, wollen wir zunächst die Grundlagen der LORENTZschen Theorie so fassen, daß sie eine geeignete Ausgangsbasis für ihre wellenmechanische Erweiterung bilden.

1. Die Definition der Feldgrößen.

Die elektrische Feldstärke \mathfrak{E} definieren wir durch die an der Einheitsladung hervorgebrachte mechanische Leistung:

$$\mathfrak{E} \mathfrak{v} = \frac{du}{dt} = \mathfrak{v} \frac{d\mathfrak{g}}{dt}. \quad (1)$$

* Zur Zeit Farrand Optical Co., Bronx Blvd. & E., 238th St. New York, N.Y.

Hierbei bedeuten g und u Impuls und Energie pro Ladungseinheit, v ist die Geschwindigkeit. Denkt man sich eine Impulsverteilung $g(x, y, z, t)$ und eine Energieverteilung $u(x, y, z, t)$ gegeben, so gilt auf Grund des Energiesatzes (1)

$$du = v dg, \quad \frac{\partial u}{\partial t} = v \frac{\partial g}{\partial t} \quad (2)$$

und (1) kann in der Gestalt

$$\mathfrak{E} v = v \operatorname{grad} u + \frac{\partial u}{\partial t} = v \operatorname{grad} u + v \frac{\partial g}{\partial t} \quad (3)$$

geschrieben werden. Die Auflösung dieser Gleichung nach \mathfrak{E} ergibt

$$\mathfrak{E} = \operatorname{grad} u + \frac{\partial g}{\partial t} + \mathfrak{E} \times v, \quad (4)$$

wobei $\mathfrak{E}(x, y, z, t)$ ein willkürliches, vom Ort und der Zeit abhängiges Vektorfeld bedeutet. Wenn wir speziell $\mathfrak{E} = 0$ annehmen, haben wir

$$\boxed{\mathfrak{E} = \operatorname{grad} u + \frac{\partial g}{\partial t}}. \quad (5)$$

Wir bilden von (5) den Rotor

$$\operatorname{rot} \mathfrak{E} = \frac{\partial}{\partial t} \operatorname{rot} g \quad (6)$$

und definieren mit der Dimensionskonstante c von der Dimension einer Geschwindigkeit eine weitere Feldgröße \mathfrak{B} durch die Gleichung

$$\boxed{\mathfrak{B} = -c \operatorname{rot} g}. \quad (7)$$

Die Konstante c wurde in (7) eingeführt, damit die „magnetische Feldintensität \mathfrak{B} “ die gleiche Dimension erhält wie die elektrische Feldstärke. Aus (6) und (7) folgt die zweite MAXWELLSche Gleichung

$$\boxed{\operatorname{rot} \mathfrak{E} + \frac{1}{c} \mathfrak{B} = 0}. \quad (8)$$

Ferner gilt nach (7)

$$\boxed{\operatorname{div} \mathfrak{B} = 0}. \quad (9)$$

2. Die LORENTZschen Bewegungsgleichungen.

Wir wollen zeigen, daß in den Definitionen (5) und (7), die wir auf Grund des Energiesatzes erhalten haben, bereits die LORENTZschen Bewegungsgleichungen implizit enthalten sind. Man hat zunächst die Vektoridentität

$$\frac{dg}{dt} = \frac{\partial g}{\partial t} + \operatorname{grad} (\underline{v} g) - v \times \operatorname{rot} g. \quad (10)$$

Durch Unterstreichen ist hiebei angedeutet, daß der entsprechende Vektor bei der Differentiation konstant zu halten ist. Aus dem Energiesatz (2)

$$\mathbf{v} d\mathbf{g} = d(\mathbf{v} \mathbf{g}) = \text{grad}(\mathbf{v} \mathbf{g}) d\mathbf{r} + \mathbf{v} \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial t} dt = \text{grad} u d\mathbf{r} + \frac{\partial u}{\partial t} dt \quad (11)$$

folgt

$$\text{grad}(\mathbf{v} \mathbf{g}) = \text{grad} u. \quad (12)$$

Die Gl. (10) geht damit über in

$$\frac{d\mathbf{g}}{dt} = \text{grad} u + \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial t} - \mathbf{v} \times \text{rot} \mathbf{g}. \quad (13)$$

Auf Grund der Definitionen (5) und (7) ist (13) mit

$$\boxed{\frac{d\mathbf{g}}{dt} = \mathfrak{E} + \frac{1}{c} (\mathbf{v} \times \mathfrak{B})} \quad (14)$$

gleichbedeutend. Durch (14) werden aber die LORENTZschen Bewegungsgleichungen wiedergegeben.

3. Das Vakuum als Medium mit verborgener Magnetisierung.

Ersetzt man in den LORENTZschen Bewegungsgleichungen (14) den Vektor \mathfrak{B} durch

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{H} - \mathfrak{M} + \kappa \mathbf{v}, \quad (15)$$

so gehen sie über in

$$\frac{d\mathbf{g}}{dt} = \mathfrak{E} - \frac{1}{c} (\mathbf{v} \times \mathfrak{M}) + \frac{1}{c} (\mathbf{v} \times \mathfrak{H}). \quad (16)$$

Schreibt man

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} - \frac{1}{c} (\mathbf{v} \times \mathfrak{M}), \quad (17)$$

so ergibt sich

$$\boxed{\frac{d\mathbf{g}}{dt} = \mathfrak{D} + \frac{1}{c} (\mathbf{v} \times \mathfrak{H})}. \quad (18)$$

Die Substitutionen (15) und (17) können als die Einführung einer Magnetisierung \mathfrak{M}

$$4\pi \mathfrak{M} = \mathfrak{M} - \kappa \mathbf{v}, \quad (19)$$

bzw. einer dazugehörigen elektrischen Polarisation \mathfrak{P}

$$4\pi \mathfrak{P} = \frac{1}{c} (\mathfrak{M} \times \mathbf{v}) \quad (20)$$

angesehen werden. Durch Vergleich von (14) mit (18) erkennt man, daß durch diese Magnetisierung und Polarisation die LORENTZschen Bewegungsgleichungen nicht verändert werden.

Versuche im Vakuum, die allein auf den LORENTZschen Bewegungsgleichungen beruhen, z.B. *c.m.*-Bestimmungen mittels Ablenkung im elektrisch-magnetischen Feld werden uns daher veranlassen, im Vakuum allgemein

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} \quad \text{und} \quad \mathfrak{B} = \mathfrak{H} \quad (21)$$

zu setzen [und zwar bei Verwendung eines der absoluten Maßsysteme, in denen \mathfrak{E} , \mathfrak{D} , \mathfrak{B} und \mathfrak{H} dimensionsgleich sind. Im praktischen Maßsystem werden wir entsprechend zu (21)

$$\mathfrak{D} = \epsilon_0 \mathfrak{E}, \quad \mathfrak{B} = \mu_0 \mathfrak{H} \quad (21a)$$

setzen].

Im Rahmen der geometrischen Elektronenoptik, die allein auf den LORENTZschen Bewegungsgleichungen beruht, ergeben sich trotz dieser (fälschlichen) Gleichsetzung (21) bzw. (21a) von \mathfrak{E} und \mathfrak{D} bzw. \mathfrak{B} und \mathfrak{H} richtige Ergebnisse¹.

Wir müssen aber darauf gefaßt sein, daß sich bei gewissen anderen Untersuchungen die Wesensverschiedenheit von \mathfrak{E} und \mathfrak{D} bzw. \mathfrak{B} und \mathfrak{H} bemerkbar macht. Derartige Versuche werden also die im allgemeinen auch im Vakuum möglicherweise vorhandene Magnetisierung in

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{H} - 4\pi \mathfrak{M} \quad (22)$$

und die dazugehörige Polarisisation in

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + 4\pi \mathfrak{P} \quad (23)$$

offenbaren. Wir werden zeigen, daß hierin die Wurzel für den Elektronenspin liegt. Eine auf (18) und (20) konsequent aufbauende Elektronentheorie wird nämlich in natürlicher Weise zu einem Gleichungssystem führen, das mit dem DIRACschen äquivalent ist.

In (15) und (17) wollen wir die Geschwindigkeit v durch den Impuls g und die Energie u pro Ladungseinheit ersetzen. Auf Grund von

$$g = \frac{1}{e} m v, \quad u = \frac{1}{e} m c^2 \quad (24)$$

gilt

$$v = \frac{c^2 g}{u}. \quad (25)$$

Die Gl. (17) und (19) gehen dadurch über in

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} - c \left(g \times \frac{\mathfrak{N}}{u} \right), \quad 4\pi \mathfrak{M} = \mathfrak{N} - \frac{\kappa c^2}{u} g. \quad (26)$$

¹ Dies steht in einer gewissen Analogie zu den auf ganz anderen Grundlagen beruhenden Betrachtungen von N. BOHR, N. F. MOTT, C. G. DARWIN und W. PAULI, die sich mit der Unmöglichkeit, den Elektronenspin durch Ablenkversuche nachzuweisen, befassen. Vgl. z. B. L. DE BROGLIE, *L'électron magnétique*, Paris 1934, S. 272 und die dort angeführte Literatur; ferner N. F. MOTT und H. S. MASSEY, *Theory of atomic collisions*, Oxford 1949, S. 61.

\mathfrak{N} ist ein willkürlicher ortsabhängiger Vektor; ebenso ist \varkappa ein beliebiger ortsabhängiger Skalar. Für den Vektor \mathfrak{N}/u schreiben wir weiterhin \mathfrak{s} und für $\frac{c\varkappa}{u}$ setzen wir $\sigma = \frac{c\varkappa}{u}$. Wir erhalten so

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{D} &= \mathfrak{E} - c \mathfrak{g} \times \mathfrak{s} \\ \mathfrak{B} &= \mathfrak{H} - u \mathfrak{s} + c \sigma \mathfrak{g} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Man erkennt, daß der Vektor \mathfrak{s} die Dimension einer reziproken Länge besitzt. Das gleiche gilt für σ .

[Zwischen dem Impuls \mathfrak{g} der Ladungseinheit und der Strömungsgeschwindigkeit \mathfrak{v} könnten wir statt der Beziehung (25), welche in der Gestalt

$$\mathfrak{g} = \frac{u}{c^2} \mathfrak{v} \quad (28)$$

die Äquivalenz von u/c^2 mit einer trägen Massendichte bedeutet, allgemeiner die Relation

$$\mathfrak{v} = \frac{c^2 \mathfrak{g}}{u} + \frac{\gamma}{\varkappa} \mathfrak{N} = \frac{c^2 \mathfrak{g}}{u} + \frac{\gamma c}{\sigma} \mathfrak{s} \quad (29)$$

voraussetzen, wobei γ eine zunächst beliebige Ortsfunktion darstellt. An Stelle von (27) treten dann die etwas allgemeineren Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{D} &= \mathfrak{E} - c \mathfrak{g} \times \mathfrak{s} \\ \mathfrak{B} &= \mathfrak{H} - (1 - \gamma) u \mathfrak{s} + c \sigma \mathfrak{g} \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Man überzeugt sich unmittelbar, daß die Invarianz der LORENTZschen Gln. (14) auch bei der Substitution (30) gewahrt bleibt. Wir wollen jedoch weiterhin $\gamma=0$ setzen].

Bei einer LORENTZ-Transformation transformieren sich bekanntlich \mathfrak{E} und \mathfrak{B} , \mathfrak{D} und \mathfrak{H} wie schiefssymmetrische Tensoren zweiter Stufe. Der Impuls \mathfrak{g} und die Energie u bilden zusammen einen Vierervektor. Man kann sich nun leicht davon überzeugen, daß der Zusammenhang (27) relativistisch invariant ist, wenn \mathfrak{s} und σ zusammengenommen sich wie ein Vierervektor transformieren.

4. Die Feldgleichungen des kräftefreien Elektrons.

Die einfachste Annahme, die wir über den Vierervektor \mathfrak{s} , σ machen können, ist die, daß wir ihn als konstant voraussetzen. Wir werden erwarten, daß dadurch das kräftefreie Elektron dargestellt wird. Auf Grund der Vektorbeziehung (\mathfrak{s} konstant)

$$\text{rot} (\mathfrak{g} \times \mathfrak{s}) = \text{grad} (\mathfrak{s} \mathfrak{g}) - \mathfrak{s} \times \text{rot} \mathfrak{g} - \mathfrak{s} \text{div} \mathfrak{g} \quad (31)$$

erhalten wir aus (8) und (9) auf Grund von (27) Feldgleichungen für \mathfrak{D} und \mathfrak{H} . Mit den beiden relativistischen Invarianten

$$G = c \operatorname{div} \mathfrak{g} + \frac{1}{c} \dot{u}, \quad F = c \mathfrak{g} \mathfrak{s} - u \sigma \quad (32)$$

lauten sie

$$\operatorname{rot} \mathfrak{D} + \sigma \mathfrak{D} = -\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{H}} + \mathfrak{H} \times \mathfrak{s} + G \mathfrak{s} - \operatorname{grad} F \quad (33)$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{H} + \sigma G = \mathfrak{D} \mathfrak{s} - \frac{1}{c} \dot{F} \quad (34)$$

Das zweite Gleichungspaar, das uns zum System der Feldgleichungen noch fehlt, können wir aus Symmetriegründen in der Gestalt

$$\operatorname{rot} \mathfrak{H} - \sigma \mathfrak{H} = \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{D}} + \mathfrak{D} \times \mathfrak{s} + F \mathfrak{s} - \operatorname{grad} G \quad (35)$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{D} - \sigma F = \mathfrak{H} \mathfrak{s} + \frac{1}{c} \dot{G} \quad (36)$$

annehmen.

Gegenüber (33) und (34) ist in (35), (36) lediglich der Vorzeichenwechsel bei den zeitlichen Ableitungen und der zeitlichen Komponente σ zu beachten. Es sei bemerkt, daß das Gleichungssystem (33) bis (36) gegenüber LORENTZ-Transformationen invariant ist, somit dem Relativitätsprinzip genügt. Einen direkten Beweis werden wir später kennenlernen.

5. Die SCHRÖDINGER-GORDON-Gleichung.

Aus dem System der Feldgleichungen (33) bis (36) können wir alle Feldgrößen bis auf eine eliminieren. Wir wollen die Differentialgleichung, denen jede Feldgröße einzeln genügen muß, bestimmen. Die Elimination geht in ganz ähnlicher Weise vor sich wie im analogen Fall bei den MAXWELLSchen Gleichungen. Durch Anwendung der Divergenzoperation auf (33) erhalten wir mit Benützung der anderen Gleichungen:

$$\Delta F - F(\mathfrak{s}^2 - \sigma^2) - \frac{1}{c^2} \ddot{F} = 0. \quad (37)$$

Wenn wir den invarianten Betrag des konstanten vierdimensionalen Vektors \mathfrak{s}, σ mit k bezeichnen

$$\left[\mathfrak{s}^2 - \sigma^2 = k^2 \right], \quad (38)$$

wobei k eine reziproke Länge bedeutet, geht (37) in die SCHRÖDINGER-GORDON-Gleichung

$$\Delta F - \frac{1}{c^2} \ddot{F} - k^2 F = 0 \quad (39)$$

über. Analog ergibt sich durch Anwendung der Divergenzoperation auf (35)

$$\Delta G - \frac{1}{c^2} \ddot{G} - k^2 G = 0. \quad (40)$$

Durch nochmalige Anwendung der Rotation auf (33) erhält man mit Rücksicht auf die anderen Gleichungen

$$\Delta \mathfrak{D} - \frac{1}{c^2} \ddot{\mathfrak{D}} - k^2 \mathfrak{D} = 0 \quad (41)$$

und analog aus (35)

$$\Delta \mathfrak{S} - \frac{1}{c^2} \ddot{\mathfrak{S}} - k^2 \mathfrak{S} = 0. \quad (42)$$

Alle unsere Feldgrößen genügen also der kräftefreien SCHRÖDINGER GORDON-Gleichung. Das System unserer verallgemeinerten MAXWELL-LORENTZschen Feldgleichungen (33) bis (36) leistet also insofern das gleiche wie die DIRAC-Gleichung, als es eine Linearisierung der SCHRÖDINGER-GORDON-Gleichung darstellt. Gegenüber den DIRAC-Gleichungen, welche wesentlich komplex sind, stellt es aber ein reelles Gleichungssystem dar. Man kann zeigen, daß die DIRAC-Gleichungen tatsächlich nichts anderes als eine komplexe Zusammenfassung dieses Gleichungssystems in einem bestimmten LORENTZschen Bezugssystem darstellen. Wir wählen ein LORENTZ-System derart, daß in ihm die zeitliche Komponente σ des Vierervektors $\mathfrak{s} = (s_x, s_y, s_z, \sigma)$ verschwindet. Wir brauchen dazu nur ein in der x -Richtung fortschreitendes System einzuführen, dessen Translationsgeschwindigkeit v durch

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma - \frac{v}{c} s_x}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = 0, \quad \text{d.h.} \quad v = c \frac{\sigma}{s_x} \quad (43)$$

bestimmt ist. Ferner legen wir die z -Achse dieses Koordinatensystems in die Richtung des konstanten Vektors \mathfrak{s} . Schreibt man für diese Koordinatenwahl die Feldgleichungen (33) bis (36) in Komponenten an, so läßt sich das entstehende Gleichungssystem in komplexer Gestalt zusammenfassen, wenn man setzt:

$$\Psi_1 = iD_x - F, \quad \Psi_2 = iD_x - D_y, \quad \Psi_3 = H_x + iG, \quad \Psi_4 = H_x + iH_y. \quad (44)$$

Durch diese Zusammenfassung erhält man

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{i}{c} \frac{\partial}{\partial t} + k \right) \Psi_1 + \left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial y} \right) \Psi_4 + \frac{1}{i} \frac{\partial \Psi_3}{\partial z} &= 0 \\ \left(\frac{i}{c} \frac{\partial}{\partial t} + k \right) \Psi_2 + \left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \right) \Psi_3 - \frac{1}{i} \frac{\partial \Psi_4}{\partial z} &= 0 \\ \left(\frac{i}{c} \frac{\partial}{\partial t} - k \right) \Psi_3 + \left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial y} \right) \Psi_2 + \frac{1}{i} \frac{\partial \Psi_1}{\partial z} &= 0 \\ \left(\frac{i}{c} \frac{\partial}{\partial t} - k \right) \Psi_4 + \left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \right) \Psi_1 - \frac{1}{i} \frac{\partial \Psi_2}{\partial z} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

Diese Gleichungen stellen das System der DIRAC-Gleichungen im kräftefreien Fall dar, wenn man die reziproke Länge $k = \frac{m_0 c}{\hbar}$ (reziproke COMPTON-Wellenlänge setzt, was wir jedoch später im allgemeinen nicht tun werden). Man erkennt also, daß die DIRAC-Gleichungen als eine bestimmte komplexe Darstellung unserer Feldgleichungen in einem speziell gewählten LORENTZ-System angesehen werden können. Real- und Imaginärteil der DIRACschen Wellenfunktionen Ψ_1 und Ψ_2 bestimmen dabei nach (44) die elektrische Felderregung \mathfrak{D} , während der Real- und Imaginärteil von Ψ_3 und Ψ_4 die magnetische Felderregung liefern.

Läßt man den Vierervektor \mathfrak{s} , σ und damit auch k gegen Null gehen, so erhält man in (33) bis (36) die MAXWELLSchen Gleichungen des Lichtes (bei der speziellen Normierung $G=0$). Daß sich die MAXWELLSchen Gleichungen in einer Art von DIRAC-Gleichung formal zusammenfassen lassen, darauf ist zuerst von C. G. DARWIN¹ hingewiesen worden. Wir wollen aber wegen der später zu erörternden Forderung der relativistischen Kovarianz unserer Feldgleichungen auf den formalen Zusammenhang (44) und (45) kein zu großes Gewicht legen.

In ganz analoger Weise wie in der MAXWELLSchen Theorie kann aus den Gln. (33) bis (36) das Analogon zum POYNTINGSchen Satz hergeleitet werden. Man braucht dazu nur Gl. (33) mit \mathfrak{S} zu multiplizieren und davon die mit \mathfrak{D} multiplizierte Gl. (35) zu subtrahieren. Mit Rücksicht auf (34) und (36) erhält man so

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{div} c [\mathfrak{D} \times \mathfrak{S} + F \mathfrak{S} - G \mathfrak{D}] + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} [\mathfrak{D}^2 + \mathfrak{S}^2 + F^2 + G^2] \\ = 2c \sigma (FG - \mathfrak{D} \mathfrak{S}). \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

Für den Fall $\sigma=0$ findet man so den Erhaltungssatz

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} + \frac{\partial w}{\partial t} = 0, \quad (47)$$

wobei die „Dichte der Energieströmung“ \mathfrak{E} und die „Energiedichte“ w durch

$$\mathfrak{E} = c(\mathfrak{D} \times \mathfrak{S} + F \mathfrak{S} - G \mathfrak{D}), \quad w = \frac{1}{2} (\mathfrak{D}^2 + \mathfrak{S}^2 + F^2 + G^2) \quad (48)$$

gegeben sind. Auf Grund der Korrespondenz (44) kann man zeigen, daß (48) mit den DIRACschen Strom- und Dichtedefinitionen übereinstimmt.

Die vorhergehenden Betrachtungen könnte man als einen zur DIRAC-Gleichung führenden physikalischen Weg auffassen. Dagegen erheben sich aber sogleich eine Reihe kritischer Bedenken, vor allem vom Standpunkt der Relativitätstheorie. Unsere Feldgleichungen erscheinen von vornherein in relativistisch invarianter Gestalt. Der POYNTINGSche

¹ DARWIN, C. G.: Proc. Roy. Soc. **118**, 654 (1928). Vgl. hiezu auch CL. SCHAEFFER, Einführung in die theoretische Physik, Bd. III/2, Berlin 1951 und die auf S.456 stehenden Bemerkungen.

Vektor \mathfrak{S} , zusammen mit der Energiedichte w , aber stellen in diesem Rahmen keinen Vierervektor dar. Bereits in der ursprünglichen MAXWELL-LORENTZschen Theorie gehorchen beide Größen als zeitliche Komponenten des Energie-Impulstensors einem komplizierteren Transformationsgesetz¹. Dies ist daher um so mehr in unserer erweiterten Theorie der Fall. Außerdem ist die Bedingung $\sigma=0$ für die Gültigkeit von (47) relativistisch nicht invariant. Bei DIRAC aber wird (48) als Vierervektor angesehen. Dies kann allerdings nur dadurch erreicht werden, daß man die $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$ als Größen von eigentümlichem Transformationscharakter, nämlich als sog. Spinoren auffaßt.

Wenn man unseren Standpunkt, der von einer „verborgenen“ Magnetisierung ausgeht und von vornherein zu relativistisch invarianten Feldgleichungen führt, als richtig annimmt, so bezögen sich die DIRACschen Gln. (45) auf ein spezielles LORENTZsches Bezugssystem, sie stellten also sozusagen in relativistischer Hinsicht schon ein verstümmeltes Gleichungssystem dar. Die Korrespondenz (44) kann daher auch keinen invarianten Charakter besitzen. Man könnte auf diesem Standpunkt zu der Ansicht geführt werden, daß der in Gl. (48) gegebene Stromausdruck gar nicht die wahre Ladungsströmung bestimmen kann. Tatsächlich werden wir im Rahmen unserer Betrachtungen in konsequenter Weise zu einem (anderen) Viererstrom geführt, der dem Erhaltungssatz genügt und von vornherein eine bestimmte physikalische Bedeutung hat.

6. Der Viererstrom.

Die beiden Feldgleichungen (33) und (34) stellen nichts anderes als das zweite Paar der MAXWELLSchen Gln. (8) und (9) dar. Die beiden anderen Feldgleichungen (35) und (36) müssen daher, wenn man sie auf \mathfrak{E} und \mathfrak{B} umschreibt, dem ersten Paar der MAXWELLSchen Gleichungen entsprechen und daher Strom- und Ladungsdichte liefern.

Wenn wir daher in (35) und (36) aus (27) für \mathfrak{D} und \mathfrak{H} einsetzen, erhalten wir

$$\text{rot } \mathfrak{B} - \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{E}} = c \mathfrak{g} (\mathfrak{s}^2 - \sigma^2) - \text{grad} \left(c \text{div } \mathfrak{g} + \frac{\dot{u}}{c} \right) \quad (49)$$

und

$$\text{div } \mathfrak{E} = u (\mathfrak{s}^2 - \sigma^2) + \text{div } \dot{\mathfrak{g}} + \frac{1}{c^2} \ddot{u}. \quad (50)$$

Entsprechend den MAXWELLSchen Gleichungen

$$\boxed{\text{rot } \mathfrak{B} - \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{E}} = \frac{4\pi}{c} \mathfrak{i}} \quad (51)$$

$$\boxed{\text{div } \mathfrak{E} = 4\pi \varrho} \quad (52)$$

¹ Vgl. z.B. LAUE, M. v.: Die Relativitätstheorie, Bd. I, Braunschweig 1952, S. 92, Gl. (13.14) und Gl. (13.14a).

können wir daher die rechten Seiten von (49) bzw. (50) als Strom- und Ladungsdichte ansehen:

$$\frac{4\pi}{c} \mathbf{i} = c k^2 \mathbf{g} - \text{grad} \left(c \text{div} \mathbf{g} + \frac{\dot{u}}{c} \right) \quad (53)$$

und

$$4\pi \rho = k^2 u - \text{div} \dot{\mathbf{q}} - \frac{1}{c^2} \ddot{u} \quad (54)$$

Indem man \mathfrak{B} und \mathfrak{C} in (51) nach (5) und (7) durch \mathbf{g} und u ausdrückt, erhält man für den Impuls \mathbf{g} mit Rücksicht auf (53) die grundlegende SCHRÖDINGER-GORDON-Gleichung

$$1 \mathfrak{g} - \frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{q}} - k^2 \mathfrak{g} = 0 \quad (55)$$

Ebenso folgt aus (52) und (54) dieselbe Gleichung für u :

$$\Delta u - \frac{1}{c^2} \ddot{u} - k^2 u = 0 \quad (56)$$

Die Strom- und Ladungsdichte (53) bis (54) kann auch in der Gestalt

$$\frac{4\pi}{c} \mathbf{i} = c k^2 \mathbf{g} - \text{grad} G \quad (57)$$

$$4\pi \rho = k^2 u - \frac{1}{c} \dot{G} \quad (58)$$

geschrieben werden, wobei G die relativistische Invariante (32) bedeutet. Hieraus folgt, da sowohl $-\text{grad} G$, $\frac{1}{c} \dot{G}$ wie auch $c \mathbf{g}$ und u zusammen je einen Vierervektor darstellen, daß die in (57), (58) definierte Strom- und Ladungsdichte einen Vierervektor bilden. Daraus ergibt sich, daß die Gl. (51), (52) relativistisch invariant sind. Da diese Gleichungen aber nur eine Umformung von (35), (36) darstellen, ist somit die relativistische Invarianz auch für dieses Gleichungspaar erwiesen.

Selbstverständlich hätten wir durch Einführung eines Polarisations-tensors M^{ik} :

$$H^{ik} = F^{ik} + 4\pi M^{ik}, \quad (59)$$

wobei H^{ik} den Tensor der Felderregung¹ und F^{ik} den Feldtensor bedeutet, von vornherein vierdimensional rechnen können und so die relativistische Invarianz unserer Feldgleichungen unmittelbar zum Ausdruck bringen können.

¹ Siehe z. B. BECKER, R.: Theorie der Elektrizität, II. Bd., S. 330. Leipzig 1933.

Der Erhaltungssatz

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{i} = 0 \quad (60)$$

ist auf Grund der beiden SCHRÖDINGER-GORDON-Gleichungen (55) und (56) für g und u identisch erfüllt. Wenn man Gl. (56) mit ε , Gl. (55) mit $c\sigma$ multipliziert und die zweite von der ersten subtrahiert, erhält man wegen (27), d.h.

$$4\pi \mathfrak{M} = u \varepsilon - c \sigma g \quad (61)$$

die SCHRÖDINGER-GORDON-Gleichung auch für \mathfrak{M} , dann folgt sie wegen (22) und (42) auch für \mathfrak{B} ; ebenso gilt sie auch für \mathfrak{E} und \mathfrak{P} .

Wenn man (57) und (58) in der Gestalt

$$\frac{4\pi}{c} \mathbf{i} = c k^2 \left(g - \operatorname{grad} \frac{G}{c k^2} \right) \quad (62)$$

und

$$4\pi \varrho = k^2 \left(u + \frac{\partial}{\partial t} \frac{G}{c k^2} \right) \quad (63)$$

schreibt, erkennt man folgendes: ersetzt man g und u durch

$$\bar{g} = g - \operatorname{grad} W, \quad (64)$$

$$\bar{u} = u + \frac{\partial W}{\partial t}, \quad (65)$$

wobei W durch

$$W = \frac{1}{c k^2} G = \frac{1}{k^2} \left(\operatorname{div} g + \frac{1}{c^2} \dot{u} \right) \quad (66)$$

gegeben ist, so geht die Strom- und Ladungsdichte über in

$$\boxed{\frac{4\pi}{c} \mathbf{i} = c k^2 \bar{g}} \quad (67)$$

$$\boxed{4\pi \varrho = k^2 \bar{u}} \quad (68)$$

und die durch $\mathbf{i} = \varrho \mathbf{v}$ definierte Strömungsgeschwindigkeit \mathbf{v} ergibt sich daraus zu

$$\mathbf{v} = \frac{c^2 \bar{g}}{\bar{u}}. \quad (69)$$

Diese Gleichung stellt aber gerade den relativistischen Zusammenhang zwischen Impuls und Geschwindigkeit dar. Die Substitution (64), (65), (66) kann aber stets vorgenommen werden, da sie – ausgeführt mit einer beliebigen Funktion W – nach (5) und (7) das Feld \mathfrak{E} und \mathfrak{B} ungeändert läßt. (Eichtransformation.) Zu ein und demselben Felde gehört also eine ganze, die willkürliche Funktion W enthaltende Mannigfaltigkeit von Energie- und Impulsverteilungen u und g . Wenn wir daher von einer beliebigen, der SCHRÖDINGER-GORDON-Gleichung genügenden Energie-Impulsverteilung ausgehen, so können wir stets mittels der

Substitutionen (64) bis (66) zu einer neuen Verteilung \bar{u} und \bar{g} übergehen, für welche die Strömungsgeschwindigkeit v durch die relativistische Formel (69) definiert ist. Mit u und g genügt dann auch wegen (40)

$$\Delta \bar{g} - \frac{1}{c^2} \ddot{\bar{g}} - k^2 \bar{g} = \Delta g - \frac{1}{c^2} \ddot{g} - k^2 g + \frac{1}{ck^2} \text{grad}(\Delta G - \frac{1}{c^2} \ddot{G} - k^2 G) = 0 \quad (70)$$

und analog \bar{u} der SCHRÖDINGER-GORDON-Gleichung.

Im allgemeinen Fall wäre v durch

$$v = \frac{\frac{1}{ck^2} \text{grad} G}{u + \dot{G}/ck^2} \quad (71)$$

gegeben. Wir können uns aber u und g stets im obigen Sinne normiert denken, so daß die Relation (69) gilt und Strom und Dichte durch die einfachen Formeln (67) und (68) gegeben sind.

Der Erhaltungssatz besagt dann, daß zwischen u und g die Bedingung

$$\dot{u} + c^2 \text{div } g = 0 \quad (72)$$

besteht oder mit anderen Worten, daß die relativistische Invariante G verschwindet.

7. Die charakteristischen Größen des Elektrons.

Mit der Kenntnis der Ausdrücke (53), (54) bzw. (67) und (68) für Strom und Ladungsdichte, die einer bestimmten Energie-Impulsverteilung entsprechen, können wir alle interessierenden Eigenschaften des Elektrons berechnen. Wir nehmen dabei an, daß das Elektron in unserer feldmäßigen Auffassung eine gewisse, mit der SCHRÖDINGER-GORDON-Gleichung verträgliche Energie-Impulsverteilung darstellt, zwischen der wir noch die Normierungsbedingung (72) voraussetzen können. Zu dieser Energie-Impulsverteilung gehört dann die Strom- und Ladungsdichte (67) und (68).

Die Gesamtladung wird nach (68)

$$e = \frac{k^2}{4\pi} \int u \, d\tau \quad (73)$$

Da u die Energie pro Ladungseinheit ist, findet man die Energiedichte durch Multiplikation mit der Ladungsdichte q aus (68). Die Gesamtenergie U ist daher:

$$U = \int q u \, d\tau = \frac{k^2}{4\pi} \int u^2 \, d\tau \quad (74)$$

Analog ergibt sich der Gesamtimpuls \mathfrak{G} :

$$\mathfrak{G} = \int g \, d\tau = \frac{k^2}{4\pi} \int g u \, d\tau \quad (75)$$

Der Drehimpuls wird

$$I = \int (\mathbf{r} \times \varrho \mathbf{g}) d\tau = \frac{k^2}{4\pi} \int u (\mathbf{r} \times \mathbf{g}) d\tau \quad (76)$$

und der Ladungsschwerpunkt $\bar{\mathbf{r}}_e$ wird durch

$$\bar{\mathbf{r}}_e = \frac{1}{e} \int \mathbf{r} \varrho d\tau = \frac{k^2}{4\pi e} \int \mathbf{r} u d\tau \quad (77)$$

definiert.

Der Massenschwerpunkt bzw. Energieschwerpunkt $\bar{\mathbf{r}}_m$ ist dagegen durch

$$\bar{\mathbf{r}}_m = \frac{1}{U} \int \mathbf{r} u \varrho d\tau = \frac{k^2}{4\pi U} \int \mathbf{r} u^2 d\tau \quad (78)$$

gegeben. Ladungs- und Massenschwerpunkt fallen also im allgemeinen nicht zusammen¹.

Das *magnetische Moment* einer Stromverteilung wird nach einer allgemeinen Beziehung der klassischen Elektronentheorie²

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2c} \int (\mathbf{r} \times \mathbf{i}) d\tau. \quad (79)$$

Aus (67) folgt somit³

$$\mathbf{m} = \frac{ck^2}{8\pi} \int (\mathbf{r} \times \mathbf{g}) d\tau. \quad (80)$$

Zu diesem magnetischen Moment kommt noch das von der Magnetisierung \mathfrak{M} herrührende Moment

$$\mathbf{m}_0 = \frac{e}{4\pi} \int u d\tau - \frac{c\sigma}{4\pi} \int \mathbf{g} d\tau \quad (81)$$

hinzü.

8. Die statische Lösung. (Eigenschaften des Elektrons.)

Eine zeitunabhängige Lösung der Feldgleichungen verlangt nach (55) und (56), daß Energie- und Impuls pro Ladungseinheit den beiden

¹ Das Auseinanderfallen von Ladungs- und Massenschwerpunkt ist gerade die kennzeichnende Eigenschaft des Dipolteilchens, wie es von H. HÖNL, A. PAPAPETROU und F. BOPP als klassisches Modell des DIRACschen Elektrons behandelt worden ist. Siehe z. B. *Ergebn. exakt. Naturw.* **26** (1952). H. HÖNL: „Feldmechanik des Elektrons und der Elementarteilchen“ und die dort angeführte Literatur.

² Vgl. z. B. BECKER, R.: *Theorie der Elektrizität*, Bd. II, S. 116, Gl. (21.4). Leipzig 1933.

³ Man kann sich überzeugen, daß für die Gültigkeit von (80) die Normierung (72) nicht notwendig ist.

Differentialgleichungen

$$\Delta u - k^2 u = 0 \quad (82)$$

$$\Delta g - k^2 g = 0 \quad (83)$$

genügen. Da die Gesamtladung (73) und das magnetische Moment (80) endlich bleiben müssen, hat man die Differentialgleichungen (82) und (83) unter den Randbedingungen

$$\int u \, d\tau = \text{endlich}; \quad \int (\mathbf{r} \times \mathbf{g}) \, d\tau = \text{endlich} \quad (84)$$

zu lösen.

Die allgemeinen Lösungen von (82) und (83) lauten:

$$u = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^l P_l^m(\cos \vartheta) \left(\alpha_l^m \cos m\varphi + \beta_l^m \sin m\varphi \right) \left[\frac{1}{kr} \right] H_{l+\frac{1}{2}}^1(ikr), \quad (85)$$

$$\mathbf{g} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^l P_l^m(\cos \vartheta) (a_l^m \cos m\varphi + b_l^m \sin m\varphi) \left[\frac{1}{kr} \right] H_{l+\frac{1}{2}}^1(ikr). \quad (86)$$

Hiebei bedeuten $P_l^m(\cos \vartheta)$ Kugelfunktionen, $H_{l+\frac{1}{2}}^1(ikr)$ HANKEL-Funktionen der angegebenen Ordnung und $\alpha_l^m, \beta_l^m, a_l^m$ und b_l^m beliebige skalare bzw. vektorielle Konstanten.

Die Berechnung von (84) mit Hilfe von (85) und (86) zeigt, daß wegen der Singularität der HANKEL-Funktionen im Nullpunkt nur die Werte $l=0$ und $l=1$ in Frage kommen. Wir erhalten so

$$u = \left[\beta + \frac{b_x x + b_y y + b_z z}{r} \left(1 + \frac{1}{kr} \right) \right] \frac{e^{-kr}}{r}, \quad (87)$$

$$\mathbf{g}_x = \left[a_x + \frac{a_{xx} x + a_{xy} y + a_{xz} z}{r} \left(1 + \frac{1}{kr} \right) \right] \frac{e^{-kr}}{r} \quad (88)$$

und entsprechend die anderen Komponenten. $\beta, b_x, \dots; a_x, \dots, a_{xx}; \dots$ sind beliebige Konstanten.

Die dem Elektron entsprechende Ladungs- und Stromverteilung ist also nach (53) und (54) auf Grund von (87) und (88) gegeben durch

$$4\pi \varrho = k^2 \left[\beta + \frac{b_x r}{r} \left(1 + \frac{1}{kr} \right) \right] \frac{e^{-kr}}{r}, \quad (89)$$

$$\frac{4\pi}{c^2} \dot{i}_x = k^2 \left[a_x + \frac{a_{xx} r}{r} \left(1 + \frac{1}{kr} \right) \right] \frac{e^{-kr}}{r}, \quad \frac{\partial}{\partial x} (\text{div } \mathbf{g}). \quad (90)$$

Für die Elektronenladung $-e$ erhält man

$$-e = \frac{k^2}{4\pi} \int \left[\beta + \frac{b_x x + b_y y + b_z z}{r} \left(1 + \frac{1}{kr} \right) \right] r e^{-kr} d\Omega \, dr, \quad (91)$$

wobei $d\Omega$ das Raumwinkelelement bedeutet. Wegen

$$\int x d\Omega = 0, \quad \int y d\Omega = 0, \quad \int z d\Omega = 0 \quad (92)$$

und

$$\int r e^{-kr} dr = \frac{1}{k^2} \quad (93)$$

folgt

$$\boxed{\beta = -e}. \quad (94)$$

Die Gesamtenergie U für das kugelsymmetrische Elektron ($b=0$) wird

$$U = \int \rho u d\tau = \frac{k^2}{4\pi} \int u^2 r^2 dr d\Omega = k^2 e^2 \int_0^\infty e^{-2kr} dr,$$

also

$$\boxed{U = \frac{1}{2} e^2 k} \quad (95)$$

und der Gesamtimpuls \mathfrak{G} ergibt sich nach (75) zu

$$\mathfrak{G} = -\frac{1}{2} e k \mathfrak{a}. \quad (95a)$$

Da U und $c\mathfrak{G}$ zusammen einen Vierervektor bilden, ist

$$U - c^2 \mathfrak{G}^2 = U_0^2, \quad (96)$$

wobei wir mit U_0 die Ruhenergie des Elektrons, also für $\mathfrak{G} = 0$ bezeichnet haben. Nach (95) haben wir

$$U_0 = \frac{1}{2} e^2 k_0 \quad (97)$$

zu schreiben; $1/k_0$ bedeutet somit für das *ruhende* Elektron eine charakteristische Länge. Aus dem Energiesatz folgt mit (96) die Elektronengeschwindigkeit \bar{v} zu

$$\bar{v} = \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{G}} = \frac{c^2 \mathfrak{G}}{U}. \quad (98)$$

Nach (95) ist also

$$\mathfrak{G} = \frac{U}{c^2} \bar{v} = \frac{1}{2} e^2 \frac{k}{c^2} \bar{v}. \quad (99)$$

Wenn man aus (95), (97) und (99) in (96) einsetzt, erhält man

$$k^2 \left(1 - \frac{\bar{v}^2}{c^2}\right) = k_0^2, \quad (100)$$

so daß (99) in der Gestalt

$$\mathfrak{G} = \frac{k_0 e^2}{2c^2} \frac{\bar{v}}{\sqrt{1 - \frac{\bar{v}^2}{c^2}}} \quad (101)$$

geschrieben werden kann. Die Konstante

$$m_0 = \frac{k_0 e^2}{2c^2} \quad (102)$$

in (101) stellt also die Ruhmasse des Elektrons gemäß

$$\mathfrak{G} = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (103)$$

dar. Aus (102) folgt der „Elektronenradius“ $\frac{1}{k_0} = r_e$ zu

$$r_e = \frac{1}{k_0} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{m_0 c^2}. \quad (104)$$

Seine eigentliche Definition ist in der dem ruhenden Elektron entsprechenden kontinuierlichen Ladungsverteilung

$$\varrho_0 = \frac{e}{4\pi r_e^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot e^{-\frac{r}{r_e}} \quad (105)$$

bzw. in

$$\bar{r}_0 = \frac{\int r \varrho \, d\tau}{\int \varrho \, d\tau} = 6 r_e \quad (106)$$

enthalten. Mit (102) erhält man für die Ruhenergie (97) des Elektrons den Wert

$$U_0 = m_0 c^2. \quad (107)$$

Damit hat die Elektronenmasse ihre feldmäßige Deutung gefunden. Es ist bemerkenswert, daß sich in unserer Theorie ein endlicher Wert für die Ruhenergie ergeben hat. Sie kann nach (104) und (107) auch durch

$$U_0 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r_e} \quad (108)$$

ausgedrückt werden, also als übliche elektrostatische Energie einer Ladung e angesehen werden, die auf der Oberfläche einer Kugel vom Radius r_e gleichmäßig verteilt ist. Dies ist jedoch nur eine fiktive Deutung sowohl der Elektronenladung wie des Elektronenradius. Die eigentliche Bedeutung liegt in (105) und besagt, daß die dem Elektron entsprechende kontinuierliche Ladungsverteilung wesentlich auf eine Kugel vom Radius der Größenordnung r_e beschränkt ist.

Die Energie des (bewegten) Elektrons wird nach (95), (100) und (102)

$$U = mc^2 \quad \text{mit} \quad m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (109)$$

Für das magnetische Moment des Elektrons erhält man nach (80) und (88)

$$m_x = \frac{e}{2k} (a_{zy} - a_{yz}). \quad (110)$$

Für den Drehimpuls (76) ergibt sich

$$J_x = -\frac{e}{4}(a_{zy} - a_{yz}) + \frac{1}{4}(b_y a_z - b_z a_y), \dots \quad (111)$$

Mit Rücksicht auf (110) und in Vektorform geschrieben gilt also

$$\mathfrak{J} = -\frac{ek}{2c} \mathfrak{m} \quad (112)$$

als Zusammenhang zwischen Drehimpuls \mathfrak{J} und magnetischem Moment \mathfrak{m} . Setzt man für k aus (95) und (109) ein, so erhält man

$$\mathfrak{J} = -\frac{mc}{e} \mathfrak{m}, \quad (113)$$

also gerade den magneto-mechanischen Parallelismus, wie er dem Spin entspricht und durch das Fehlen des Faktors 2 im Nenner der rechten Seite von (113) gekennzeichnet ist. [Nimmt man z.B. für den Drehimpuls den der Erfahrung entsprechenden Wert $\hbar/2$, so folgt nach (113) für $|\mathfrak{m}|$ gerade — wie es die Erfahrung verlangt — ein ganzes BOHRSCHE Magneton.]

Zu dem oben bestimmten magnetischen Moment des Elektronenspins kommt aber noch das von der Magnetisierung herrührende magnetische Moment (81). Wir werden sogleich sehen, daß sein Wert gegenüber dem BOHRSCHE Magneton $|\mathfrak{m}_B|$ lediglich eine relativistische Korrektur darstellt, d.h. daraus durch Multiplikation mit der Feinstrukturkonstanten hervorgeht.

Wegen (95a) erhält man zunächst

$$\int \mathfrak{g} \, d\tau = \frac{4\pi}{k^2} \mathfrak{a} = \frac{8\pi}{k^3 e} \mathfrak{G}, \quad (114)$$

womit sich für \mathfrak{m}_0 nach (81)

$$\mathfrak{m}_0 = -\frac{e}{k^2} \mathfrak{s} + \frac{2c\sigma}{k^3 e} \mathfrak{G} = -\frac{e}{k^2} \left(\mathfrak{s} - \sigma \frac{\mathfrak{G}}{mc} \right) \quad (115)$$

ergibt. Denkt man sich mittels einer LORENTZ-Transformation ein derartiges Bezugssystem eingeführt, daß in ihm σ verschwindet, so wird wegen $\mathfrak{s}^2 - \sigma^2 = \mathfrak{s}^2 = k^2$

$$|\mathfrak{m}_0| = \frac{e}{k^2} |\mathfrak{s}| = \frac{e}{k} = e r_e. \quad (116)$$

Nun ist

$$|\mathfrak{m}_0| = e r_e = \frac{e^3}{2m_0 c^2} = \frac{e \hbar}{2m_0 c} \cdot \frac{e^2}{\hbar c} = |\mathfrak{m}_B| \cdot \frac{1}{137}. \quad (117)$$

womit die Behauptung bewiesen ist¹.

¹ Ein zusätzliches magnetisches Moment dieser Größenordnung ist von P. KUSCH und H. M. FOLEY [Phys. Rev. **74**, 250 (1948)] gemessen worden. Der experimentelle Wert stimmt bis auf den Faktor $1/2\pi$ mit (117) überein. Über eine theoretische Begründung aus der Quantenelektrodynamik vgl. SCHWINGER, J.: Phys. Rev. **73**, 416 (1948).

9. Das Feld des Elektrons.

Aus den Feldgleichungen

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{rot} \mathfrak{E} + \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{B}} &= 0, & \operatorname{div} \mathfrak{B} &= 0 \\ \operatorname{rot} \mathfrak{B} - \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{E}} &= c k^2 \mathfrak{g}, & \operatorname{div} \mathfrak{E} &= k^2 u \end{aligned} \right\} \quad (118)$$

erhalten wir wie in der MAXWELLSchen Theorie

$$\mathfrak{B} \operatorname{rot} \mathfrak{E} - \mathfrak{E} \operatorname{rot} \mathfrak{B} = \operatorname{div} (\mathfrak{E} \times \mathfrak{B}) = - \frac{1}{c} (\mathfrak{E} \dot{\mathfrak{E}} + \mathfrak{B} \dot{\mathfrak{B}}) - c k^2 \mathfrak{g} \mathfrak{E}. \quad (119)$$

Mit dem Strahlvektor

$$\mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi} (\mathfrak{E} \times \mathfrak{B}) \quad (120)$$

und der Energiedichte

$$w = \frac{1}{8\pi} (\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{B}^2) \quad (121)$$

erhält man so

$$\operatorname{div} \mathfrak{S} + \frac{\partial w}{\partial t} = - \frac{c^2}{4\pi} k^2 \mathfrak{g} \mathfrak{E} \quad (122)$$

oder, wenn man über das Volumen integriert, wegen (68) und (69)

$$\int \mathfrak{S} df + \frac{\partial W}{\partial t} = - \frac{k^2}{4\pi} \int u \mathfrak{v} \mathfrak{E} d\tau = - \int \varrho \mathfrak{v} \mathfrak{E} d\tau, \quad (123)$$

wobei

$$W = \frac{1}{8\pi} \int (\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{B}^2) d\tau \quad (124)$$

gesetzt worden ist. Auf Grund der Definition von \mathfrak{E} nach Gl. (1) wird

$$\int \mathfrak{S} df + \frac{\partial W}{\partial t} = - \int \varrho \frac{du}{dt} d\tau = - \frac{dU}{dt}. \quad (125)$$

Diese Gleichung besagt, daß jede Änderung (Abnahme) der mechanischen Energie U des Elektrons (Verzögerung) eine Zunahme der Feldenergie W bzw. eine Ausstrahlung durch eine das Elektron umgebende Oberfläche bewirkt. Das Glied auf der rechten Seite (welchem in der MAXWELLSchen Theorie die JOULESche Wärme in einem Leiter entspricht), gibt in unserem Falle die Koppelung der mechanischen Energie des Elektrons mit der Strahlung.

Das zum Elektron gehörende elektrische Feld kann man nach zwei verschiedenen Standpunkten ermitteln. Man kann dazu die Lösungen (87) und (88) der SCHRÖDINGER-GORDON-Gleichungen benützen und daraus nach (5) und (7) das Feld bestimmen. Man kann aber auch unmittelbar für die aus (55) und (56) bzw. (82), (83) berechneten u - und \mathfrak{g} -Funktionen die Gln. (118) nach \mathfrak{E} und \mathfrak{B} auflösen. Das zweite Verfahren ist insofern allgemeiner, als zu jeder Lösung $\mathfrak{E}_i, \mathfrak{B}_i$, die einer

bestimmten Energie-Impulsverteilung entspricht, stets noch eine Lösung für den ladungs- und stromlosen Fall ($q=0$, $u=0$ bzw. $k=0$) hinzugefügt werden kann.

Wir wollen das rotationssymmetrische elektrische Feld, welches der statischen Lösung (87) [für $b=0$] entspricht, bestimmen. Aus

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 E_r) = 4\pi \varrho = -k^2 e \frac{e^{-kr}}{r} \quad (126)$$

folgt

$$E_r = -\frac{e}{r^2} + \frac{e}{r} \left(k + \frac{1}{r} \right) e^{-kr}. \quad (127)$$

Man sieht, daß für $r \gg r_e = \frac{1}{k} E_r$ mit dem COULOMBSchen Feld

$$E_r = -\frac{e}{r^2} \quad (128)$$

übereinstimmt. Das zu (127) gehörende Potential φ ist durch

$$\varphi = -\frac{e}{r} (1 - e^{-kr}) \quad (129)$$

gegeben. Es geht für $r \gg r_e = \frac{1}{k}$ in das COULOMBSche Potential über.

Während dieses für $r \rightarrow 0$ unendlich wird, erhält das Potential (129) in der Nähe des Ladungsmittelpunktes ($r \approx 0$) die Gestalt

$$\varphi = +\frac{e}{r_e} - \frac{e}{2r_e^2} r. \quad (130)$$

und bleibt somit für $r=0$ endlich. Das Feld (127) wird für $r \ll r_e = \frac{1}{k}$ durch

$$E_r = -\frac{1}{2} e k^2 + \frac{1}{3} e k^3 r \quad (131)$$

dargestellt. Man sieht, daß es ebenfalls im Mittelpunkt regulär bleibt. Das bedingt, daß auch die elektrostatische Feldenergie endlich bleibt. Sie beträgt:

$$W_e = \frac{1}{8\pi} \int \mathfrak{E}^2 d\tau = \frac{e^2}{2} \int_0^\infty \left[\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r} \left(k + \frac{1}{r} \right) e^{-kr} \right]^2 r^2 dr = \frac{e^2 k}{4} \quad (132)$$

oder nach (95)

$$W_e = \frac{1}{2} m c^2. \quad (133)$$

In (127) ist $E_r = -\frac{e}{r^2}$ die Lösung der homogenen Gleichung $\operatorname{div} = 0$; der zweite Term entspricht dem inneren Feld \mathfrak{E}_i nach Gl. (5). Es wirkt nicht nach außen, bewirkt aber die Aufhebung der Singularität des nach außen wirkenden Feldes im Mittelpunkt der Ladungsverteilung. Im allgemeinen Fall kann bei gegebenem u und q das Feld \mathfrak{E} und \mathfrak{B} , das (118) genügt, mittels retardierter Potentiale bestimmt werden. Man könnte auf diese Weise das Feld einer gleichförmig, aber beliebig schnell

bewegten Ladungsverteilung (89) ermitteln. Wir wollen auf diese, nach bekannten Methoden vor sich gehende Feldberechnung¹ nicht eingehen. Es ist aber zu erwarten, daß sie in unserem Falle einen endlichen Wert für die Feldenergie (124) ergibt, auch wenn die Integration bereits von $r=0$ begonnen wird.

10. Das Elektron im äußeren elektrisch-magnetischen Feld.

a) *Die makroskopischen Bewegungsgleichungen.* Bevor wir das Verhalten der das Elektron darstellenden inneren Ladungsströmung in einem äußeren Feld untersuchen, wollen wir zeigen, wie in unseren Betrachtungen die makroskopische Elektronenbewegung entsprechend den LORENTZschen Bewegungsgleichungen enthalten ist.

Die Beziehung

$$\frac{dg}{dt} = \mathfrak{E}_i + \frac{1}{c} \mathfrak{v} \times \mathfrak{B}_i \quad (134)$$

stellt mit

$$\mathfrak{E}_i = \text{grad } u + \dot{\mathfrak{g}}, \quad \mathfrak{B}_i = -c \text{ rot } \mathfrak{g} \quad (135)$$

eigentlich nur eine tautologische Umformung der linken Seite in die rechte Seite dar, wenn man die Geschwindigkeit \mathfrak{v} auf Grund des Energiesatzes

$$\mathfrak{v} d\mathfrak{g} = du \quad (136)$$

definiert. \mathfrak{E}_i und \mathfrak{B}_i können wir als das innere Feld des Elektrons ansehen, das — wie wir gesehen haben — für seine Trägheitseigenschaften maßgebend ist.

Das äußere (von entfernten Ladungen herrührende) Feld sei durch die Potentiale φ und \mathfrak{A} gegeben. Ersetzt man in (5) und (7) u durch $u + \varphi$ und \mathfrak{g} durch $\mathfrak{g} + \mathfrak{A}$, so erhält man das Gesamtfeld

$$\mathfrak{E} = \text{grad } u + \dot{\mathfrak{g}} + \text{grad } \varphi + \dot{\mathfrak{A}}, \quad \mathfrak{B} = -c \text{ rot } \mathfrak{g} - c \text{ rot } \mathfrak{A}. \quad (137)$$

Schreibt man für das äußere Feld

$$\mathfrak{E}_a = -\text{grad } \varphi - \dot{\mathfrak{A}}, \quad \mathfrak{B}_a = c \text{ rot } \mathfrak{A}, \quad (138)$$

so ist also

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_i - \mathfrak{E}_a, \quad \mathfrak{B} = \mathfrak{B}_i - \mathfrak{B}_a \quad (139)$$

und die vom Gesamtfeld als Summe von Trägheitskraft und äußerer Kraft ausgeübte Gesamtkraft soll (entsprechend dem D'ALEMBERTschen Prinzip) verschwinden:

$$\mathfrak{E} + \frac{1}{c} (\mathfrak{v} \times \mathfrak{B}) = 0, \quad \text{d. h.} \quad \mathfrak{E}_i + \frac{1}{c} (\mathfrak{v} \times \mathfrak{B}_i) = \mathfrak{E}_a + \frac{1}{c} (\mathfrak{v} \times \mathfrak{B}_a). \quad (140)$$

¹ Vgl. z. B. BECKER, R.: Theorie der Elektrizität, Bd. II, S. 45. Leipzig 1933.

Auf Grund von (134) haben wir so für die vom äußeren Feld an der Ladung ϱ bewirkten Impulsänderung

$$\varrho \frac{d\mathfrak{G}}{dt} = \varrho \mathfrak{E}_a + \frac{\varrho}{c} (\mathfrak{v} \times \mathfrak{B}_a). \quad (141)$$

Die in einem bestimmten Zeitmoment an der gesamten Ladung bewirkte Impulsänderung $d\mathfrak{G}/dt$ ergibt sich daraus durch Integration. Ist der Bereich, in dem ϱ merklich von Null verschieden ist, so klein, daß innerhalb dessen die Änderungen des äußeren Feldes \mathfrak{E}_a und \mathfrak{B}_a vernachlässigt werden können, und ist

$$-e = \int \varrho d\tau \quad (142)$$

die Gesamtladung dieses Bereiches, so folgt

$$\frac{d\mathfrak{G}}{dt} = -e \mathfrak{E}_a - \frac{e}{c} (\bar{\mathfrak{v}} \times \mathfrak{B}_a). \quad (143)$$

(Gl. (143) ist die LORENTZsche Bewegungsgleichung für das Elektron, wenn man es als Einzelteilchen auffaßt.

Unter der Voraussetzung eines zeitunabhängigen äußeren Feldes ($\dot{\varphi}=0$, $\dot{\mathfrak{A}}=0$) erhält man aus (143) mit Rücksicht auf (138)

$$\bar{\mathfrak{v}} d\mathfrak{G} = d(e\varphi). \quad (144)$$

Wegen (103) folgt daraus durch Integration

$$\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{\bar{v}^2}{c^2}}} = e\varphi + m_0 c^2, \quad (145)$$

wobei die Integrationskonstante $C (= m_0 c^2)$ so festgelegt worden ist, daß für $\varphi=0$ $\bar{v}=0$ ist. Daraus berechnet sich der Impulsbetrag $|\mathfrak{G}|$

$$|\mathfrak{G}| = \frac{m_0 \bar{v}}{\sqrt{1 - \frac{\bar{v}^2}{c^2}}} = \sqrt{2e m_0 \varphi \left(1 + \frac{e}{2m_0 c^2} \varphi\right)}. \quad (146)$$

b) *Einfluß eines äußeren Feldes auf die innere Ladungsströmung.* Nun wollen wir versuchen die Feldgleichungen aufzustellen, welche die innere Ladungsströmung eines Elektrons bestimmen, wenn auf diese ein äußeres Feld einwirkt. Wir können uns auf ein rein elektrisches Feld beschränken, da infolge des kovarianten Charakters unserer Gleichungen das Magnetfeld mittels einer LORENTZ-Transformation eingeführt werden kann.

Wie aus dem obigen hervorgeht, haben wir jedenfalls u in den Ausgangsgleichungen durch $u + \varphi$ zu ersetzen. Da die inneren Eigenschaften der Ladungsströmung durch den Vierervektor \mathfrak{s}, σ bestimmt sind, ist die natürlichste, durch die Relativitätstheorie nahegelegte Annahme die, daß wir die Zeitkomponente φ des Viererpotentials mit der zeitlichen

Komponente σ linear kombinieren. Wir ersetzen also bei vorhandenem äußerem Potential φ die Zeitkomponenten u und σ durch

$$u \rightarrow u + \varphi \quad \text{und} \quad \sigma \rightarrow \sigma + \varepsilon \varphi, \quad (147)$$

wobei ε einen noch näher zu bestimmenden konstanten „Koppelungsfaktor“ bedeutet. Damit gehen die Gln. (27) über in

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{D} + c \mathfrak{g} \times \mathfrak{s}, \quad \mathfrak{B} = \mathfrak{H} - (u + \varphi) \mathfrak{s} + c (\sigma + \varepsilon \varphi) \mathfrak{g}. \quad (148)$$

Wenn man diese Ausdrücke in die Feldgleichungen (8) und (9) einsetzt, erhält man

$$\left. \begin{aligned} \text{rot } \mathfrak{D} + (\sigma + \varepsilon \varphi) \mathfrak{D} \\ = - \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{H}} + \mathfrak{H} \times \mathfrak{s} + G \mathfrak{s} - \text{grad } F - \varepsilon (u + \varphi) \text{grad } \varphi, \end{aligned} \right\} \quad (149)$$

$$\text{div } \mathfrak{H} + (\sigma + \varepsilon \varphi) G = \mathfrak{D} \mathfrak{s} - \frac{1}{c} \dot{F} - \varepsilon c \mathfrak{g} \text{grad } \varphi, \quad (150)$$

wobei die Invarianten G und F durch

$$G = c \text{div } \mathfrak{g} + \frac{1}{c} \dot{u} \quad (151)$$

und

$$F = c \mathfrak{g} \mathfrak{s} - (\sigma + \varepsilon \varphi) (u + \varphi) \quad (152)$$

definiert sind. Aus Analogiegründen folgen die zu (149) und (150) gehörenden anderen Feldgleichungen. Wir müssen nur das Vorzeichen der zeitlichen Ableitungen und der zeitartigen Komponenten umkehren:

$$\text{rot } \mathfrak{H} - (\sigma + \varepsilon \varphi) \mathfrak{H} = \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{D}} + \mathfrak{D} \times \mathfrak{s} + F \mathfrak{s} - \text{grad } G - \varepsilon (u + \varphi) \text{grad } \varphi, \quad (153)$$

$$\text{div } \mathfrak{D} - (\sigma + \varepsilon \varphi) F = \mathfrak{H} \mathfrak{s} + \frac{1}{c} \dot{G} - \varepsilon c \mathfrak{g} \text{grad } \varphi. \quad (154)$$

Aus dem letzten Gleichungspaar erhalten wir die MAXWELLSchen Gleichungen, wenn wir darin \mathfrak{D} und \mathfrak{H} nach (148) durch \mathfrak{E} und \mathfrak{B} ausdrücken. Die Strom- und Ladungsdichte wird mit Rücksicht auf (38), wenn man

$$\psi = u + \varphi \quad (155)$$

setzt:

$$\left. \begin{aligned} \frac{4\pi i}{c} = c(\hbar^2 - 2\sigma \varepsilon \varphi - \varepsilon^2 \varphi^2) \mathfrak{g} - \text{grad} \left(c \text{div } \mathfrak{g} + \frac{\psi}{c} \right) - \\ - \varepsilon \mathfrak{g} \text{grad } \varphi + \varepsilon c \text{grad } \varphi \times \mathfrak{g}, \end{aligned} \right\} \quad (156)$$

$$4\pi \varrho = (\hbar^2 - 2\sigma \varepsilon \varphi - \varepsilon^2 \varphi^2) \psi + \text{div } \dot{\mathfrak{g}} + \frac{\ddot{\psi}}{c^2} - \varepsilon c \mathfrak{g} \text{grad } \varphi. \quad (157)$$

Der Erhaltungssatz (60) ist natürlich für diese beiden Ausdrücke identisch erfüllt. Wenn man für \mathfrak{E} und \mathfrak{B} die Ausdrücke

$$\mathfrak{E} = \text{grad } (u + \varphi) + \dot{\mathfrak{g}}, \quad \mathfrak{B} = -c \text{rot } \mathfrak{g} \quad (158)$$

in (51), (52) einführt, erhält man für Impuls und Energie der Ladungsströmung die Gleichungen

$$\Delta \psi - \frac{1}{c^2} \ddot{\psi} + \left[-k^2 + 2\sigma \varepsilon \varphi \left(1 + \frac{\varepsilon}{2\sigma} \varphi \right) \right] \psi = -\varepsilon c g \operatorname{grad} \varphi, \quad (159)$$

$$\Delta g - \frac{1}{c^2} \ddot{g} + \left[-k^2 + 2\sigma \varepsilon \varphi \left(1 + \frac{\varepsilon}{2\sigma} \varphi \right) \right] g = \frac{\varepsilon}{c} [c \operatorname{grad} \varphi \times g - \psi \operatorname{grad} \varphi]. \quad (160)$$

Durch Multiplikation von (160) mit \bar{s} erhält man unmittelbar die Wellengleichung für F :

$$\left. \begin{aligned} \Delta F - \frac{1}{c^2} \ddot{F} + \left[-k^2 + 2\sigma \varepsilon \varphi \left(1 + \frac{\varepsilon}{2\sigma} \varphi \right) \right] F \\ = \varepsilon g \operatorname{grad} \varphi [c(\sigma + \varepsilon \varphi) g - 2 \operatorname{grad} \psi] + \\ + \varepsilon \bar{s} [c \operatorname{grad} \varphi \times g - \psi \operatorname{grad} \varphi] - \varepsilon \psi \Delta \varphi. \end{aligned} \right\} \quad (161)$$

Analoge Gleichungen findet man für die anderen Feldfunktionen G , \mathfrak{D} , \mathfrak{H} usw.

Vergleicht man (156), (157) mit den Ausdrücken (53) und (54) für i_0 und ϱ_0 ohne äußeres Feld, so erkennt man, daß das äußere Feld für die Strom- und Ladungsdichten die zusätzlichen Terme i_F und ϱ_F

$$i = i_0 + i_F, \quad \varrho = \varrho_0 + \varrho_F \quad (162)$$

hervorrufft, welche durch

$$\frac{4\pi}{c} i_F = -\varepsilon 2\sigma c \varphi \left(1 + \frac{\varepsilon}{2\sigma} \varphi \right) g - \varepsilon \psi \operatorname{grad} \varphi + \varepsilon c \operatorname{grad} \varphi \times g, \quad (163)$$

$$4\pi \varrho_F = k^2 \varphi - 2\varepsilon \sigma \varphi \left(1 + \frac{\varepsilon}{2\sigma} \varphi \right) \psi - \varepsilon c g \operatorname{grad} \varphi - \Delta \varphi \quad (164)$$

gegeben sind. Die Wellengleichungen können dann in der Gestalt

$$\Delta u - \frac{1}{c^2} \ddot{u} - k^2 u = 4\pi \varrho_F, \quad (165)$$

$$\Delta g - \frac{1}{c^2} \ddot{g} - k^2 g = \frac{4\pi}{c^2} i_F \quad (166)$$

geschrieben werden. Die Gln. (165) und (166) geben die Möglichkeit, den Einfluß eines äußeren Feldes als Störung der ursprünglichen inneren Elektronenströmung zu behandeln. Man braucht dazu nur für u und g in i_F und ϱ_F die Energie- und Impulsverteilungen, wie sie dem ursprünglichen, ungestörten Vorgang entsprechen, einzusetzen. Die mittels Quellenintegralen leicht mögliche Auflösung von (165) und (166) nach u und g ergibt dann die modifizierte Energie-Impulsverteilung.

Die Konstanten σ und ε in (159) und (160) sind zunächst unbekannt und der Erfahrung zu entnehmen. Vergleicht man aber den Ausdruck in der eckigen Klammer auf der linken Seite von (159) und (160) mit

dem Ausdruck für \mathfrak{G}^2 nach Gl. (146), so wird man vermuten, daß $\varepsilon/2\sigma$ mit dem relativistischen Korrekturglied $\varepsilon/2m_0c^2$ identisch ist. Wir setzen also (versuchsweise)

$$\frac{\varepsilon}{\sigma} = \frac{e}{m_0 c^2}. \quad (167)$$

In Gl. (159) können wir dann φ durch $|\mathfrak{G}|$ ausdrücken:

$$\Delta\psi + \left[-k^2 + \frac{\sigma\varepsilon}{em_0} \mathfrak{G}^2 \right] \psi = -\varepsilon c g \operatorname{grad} \psi. \quad (168)$$

Wir schreiben weiter zur Abkürzung:

$$\frac{\sigma\varepsilon}{m_0 e} = \frac{1}{\hbar^2}. \quad (169)$$

Da k die Dimension einer reziproken Länge besitzt, hat \hbar die Dimension Impuls mal Länge, d. h. die einer Wirkung. Aus (167) und (169) können wir ε und σ durch die Konstanten e , $m_0 c$ und \hbar ausdrücken. Man erhält so unmittelbar für die reziproke Länge σ

$$\sigma = \frac{m_0 c}{\hbar} \quad (170)$$

und für den Koppelungsfaktor ε

$$\varepsilon = \frac{e}{c\hbar}. \quad (171)$$

Statt σ und ε haben wir damit nur mehr eine unbekannte Konstante \hbar in unseren Gleichungen. Die Wellengleichungen (159) und (160) erhalten damit die Gestalt

$$\Delta\psi - \frac{1}{c^2} \ddot{\psi} + \left[-k^2 + \frac{2m_0}{\hbar^2} e\varphi + \frac{e^2}{c^2 \hbar^2} \varphi^2 \right] \psi = -\frac{e}{c\hbar} c g \operatorname{grad} \varphi, \quad (172)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta g - \frac{1}{c^2} \ddot{g} + \left[-k^2 + \frac{2m_0}{\hbar^2} e\varphi + \frac{e^2}{c^2 \hbar^2} \varphi^2 \right] g \\ = \frac{e}{c^2 \hbar} [c \operatorname{grad} \varphi \times g - \psi \operatorname{grad} \varphi]. \end{aligned} \right\} \quad (173)$$

Die Größen $c g$ und u bilden einen Vierervektor. Es wäre daher natürlicher für $c g$ einen neuen, mit u dimensionsgleichen Vektor g^* einzuführen. Denkt man sich in (172) und (173) g^* eingeführt und vollzieht man in den Gleichungen den Grenzübergang $c \rightarrow \infty$, so bedeutet dies den Übergang zur klassischen Mechanik. Man erhält so

$$\Delta\psi + \left[-k^2 + \frac{2m_0}{\hbar^2} e\varphi \right] \psi = 0, \quad (174)$$

$$\Delta g + \left[-k^2 + \frac{2m_0}{\hbar^2} e\varphi \right] g = 0. \quad (175)$$

Die Koppelung zwischen den beiden Differentialgleichungen (172) und (173) ist damit aufgehoben. Schreibt man

$$E = -\frac{1}{2m_0} (\hbar k)^2, \quad V = -e\varphi, \quad (176)$$

so wird (174) die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\Delta\psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0 \quad (177)$$

für die stationäre Bewegung eines Massenteilchens m_0 im Potentialfeld V . Im klassischen Grenzfall von (172) und (173) gibt es impulslose Lösungen ($g=0$). Im allgemeinen Fall (172) und (173) sind derartige Lösungen nicht möglich, so daß sich in diesem Falle im Feld nach (80) im allgemeinen ein magnetisches Moment der Elektronenströmung ergibt. [Da

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \quad (178)$$

die Feinstrukturkonstante bedeutet, wird man die rechten Seiten von (172) und (173) als eine (relativistisch-magnetische) Spinkoppelung ansehen.]

c) *Die Ladungsströmung im COULOMB-Feld (Wasserstoffproblem).* Wenn die Ladungsströmung des Elektrons im Kernfeld des Protons erfolgt, so haben wir in (172) und (173) für φ

$$\varphi = \frac{eZ}{r} \quad (Z=1) \quad (179)$$

zu setzen. Konsequenterweise allerdings wäre das Kernfeld, ebenso wie das Elektronenfeld, durch

$$\varphi = \frac{e}{r} \left(1 - e^{-\frac{r}{r_P}}\right), \quad r_P = \frac{1}{2} \frac{c^2}{m_P c^2} \quad (180)$$

gegeben und somit in (172), (173) einzusetzen. Wegen der Kleinheit von r_P wird man aber approximativ an Stelle von (180) Gl. (179) setzen dürfen. Wegen Zeitmangel sind wir nicht mehr dazugekommen, das vorliegende Problem ausführlicher zu untersuchen, welches uns durch Vergleich mit der Erfahrung gleichzeitig das wichtigste Entscheidungsmittel in die Hand gibt, ob die obige Art der Einführung eines äußeren Feldes in unsere Gleichungen schon die richtige ist.

Rechnet man mit der approximativen „SCHRÖDINGER-Gleichung“ (174), so ergibt sich in bekannter Weise

$$\psi = e^{-k_n r} r^l L_{n+l}^{(2l+1)}(2k_n r) P_l^m(\cos \vartheta) (\alpha_l^m \cos m\varphi + \beta_l^m \sin m\varphi), \quad (181)$$

wobei die „Länge“ $1/k_n$ die diskrete Folge von Werten

$$k_n = \frac{m e^2 Z}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{n} = \frac{k_1}{n} \quad (182)$$

besitzt. Die Ladungsdichte nimmt also im wesentlichen wie $e^{-\frac{k_1 r}{n}}$ ab, wobei $1/k_n$ den BOHRschen Radius bedeutet. Die Energieterme des Wasserstoffspektrums stimmen mit (176), d.h.

$$E_n = - \frac{1}{2m_0} (\hbar k_n)^2 \quad (183)$$

überein. Da für Eigenfunktionen die aus (157) bestimmte Gesamtladung verschwindet, ist diese Formel nicht unmittelbar auf den Fall eines vorhandenen Feldes, wenigstens nicht für die betrachtete Näherung, zu verwenden. Um den Anschluß an das kräftefreie Elektron herzustellen, würde man erwarten, daß man solche Lösungen von (172) und (173) zu suchen hat, welche für $Z=0$ in die Lösungen (87) und (88) für das kräftefreie Elektron übergehen. Diese Fragen können nur durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

Meine beiden Mitarbeiter F. PUTZ und P. SCHISKE haben mich bei der Abfassung dieser Arbeit in wirkungsvoller Weise unterstützt, wofür ich ihnen hiermit bestens danke.

Wien, Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule.

Zur Integration des Planckschen Strahlungsgesetzes.

Von

M. CZERNY.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 14. Juli 1954.)

Wenn man von dem bekannten PLANCKSchen Strahlungsgesetz in seiner Integralform einen Faktor $\frac{\sigma}{\pi} T^4$, der dem STEFAN-BOLTZMANNSchen Gesetz entspricht, abspaltet, bleibt eine Funktion $B(v)$ übrig, die eine reine Zahl ist und nur von einer Variablen $v = \frac{\lambda \cdot T}{c_2}$ abhängig ist. Es wird gezeigt, daß sich $B(v)$ zu einer ausführlicheren Tabellierung eignet und daß man im Besitze von $B(v)$ andere im Anschluß an das PLANCKSche Strahlungsgesetz auftretende Integrale relativ leicht und übersichtlich auswerten kann.

Das PLANCKSche Strahlungsgesetz in der Form

$$\Phi = 2c_1 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} d\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E(\lambda, T) d\lambda \quad (1)$$

bietet bekanntlich für die praktische Anwendung die Schwierigkeit, daß es sich nicht in geschlossener Form integrieren läßt. Nur wenn man die Integration über den gesamten Wellenlängenbereich von $\lambda=0$ bis $\lambda=\infty$ erstreckt, ergibt sich der einfache Ausdruck des STEFAN-BOLTZMANNSchen Gesetzes

$$\Phi = \frac{2}{15} \pi^4 \frac{c_1}{c_2^5} T^4 = \frac{\sigma}{\pi} T^4. \quad (2)$$

Selbst wenn man die Integration über ein so kleines Wellenlängen-Intervall ausführt, daß man den Integranden als konstant ansehen und daher das Integralzeichen weglassen kann, so bleibt noch die unbequeme Berechnung des Integranden.

Wenn man daher an eine Tabellierung des Integrals denkt, so liegt es nahe, eine der beiden Integrationsgrenzen fest anzunehmen, etwa $\lambda=0$ zu setzen, um dann nur noch eine Funktion der beiden Variablen λ und T zu haben. Es bestehen dann aber immer noch zwei Schwierigkeiten: Erstens ist die Tabellierung einer Funktion zweier Variablen immer unbefriedigend und zweitens kommt hinzu, daß die beiden Konstanten c_1 und c_2 des Gesetzes noch nicht mit ganz hinreichender Sicherheit festgelegt sind. Man ist z.B. erst kürzlich vom Werte $c_2=1,432$ cm Grad auf den Wert $c_2=1,438$ übergegangen. Bei dieser Sachlage ist eine Tabellierung natürlich in der Gefahr, durch Veraltung wertlos zu werden.

Von diesen beiden Schwierigkeiten kommt man frei, wenn man das PLANCKsche Gesetz so umformt, daß man unter dem Integral $t = \frac{\lambda T}{c_2}$ als neue Variable einführt und $\frac{\sigma}{\pi} T^4$ vor das Integral zieht. Das Gesetz nimmt dann die folgende Form an

$$\Phi = 2c_1 \int_0^{\lambda^*} \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} d\lambda = \frac{\sigma}{\pi} T^4 B(v) \quad (3)$$

$$v = \frac{\lambda^* T}{c_2} \quad (4)$$

$$B(v) = \frac{15}{\pi^4} \int_0^{t=v} \frac{t^{-5}}{e^t - 1} dt. \quad (5)$$

Das Gesetz zerfällt also jetzt in einen Faktor, der die Gesamtstrahlung $\sigma \pi \cdot T^4$ kennzeichnet und in die Funktion $B(v)$, die man als Bruchteilfunktion bezeichnen kann. Wenn man in $B(v)$ einführt $v = \frac{\lambda^* T}{c_2}$, so gibt B den Bruchteil der Gesamtstrahlung an, der bei der Temperatur T des Strahlers auf das Wellenlängenintervall $\lambda=0$ bis $\lambda=\lambda^*$ entfällt. B ist gleich Null für $v=0$ und gleich 1 für $v=\infty$.

Diese Zerlegung bringt den Vorteil mit sich, daß man in B eine Funktion erhalten hat, die für eine umfangreiche Tabellierung geeignet ist. Denn erstens ist B eine Funktion nur einer einzigen Variablen v , die eine reine Zahl ist, und zweitens ist die Funktion unabhängig von physikalischen Konstanten, kann also nicht veralten.

Außer $B(v)$ müßte man auch noch $B'(v)$ tabellieren, denn mit seiner Hilfe kann man das PLANCKsche Integral für einen kleinen Wellenlängenbereich $\Delta\lambda$ berechnen entsprechend der Beziehung

$$\Phi = 2c_1 \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \Delta\lambda = \frac{\sigma}{\pi c_2} T^5 B'(v) \Delta\lambda. \quad (6)$$

Mit $B'(v)$ ist also direkt der Verlauf einer sog. PLANCKschen Isothermen gegeben.

Vielleicht lohnt sich auch noch die Aufnahme von $B''(v)$ in eine Tabelle, um für eine Reihenentwicklung der Funktion $B(v)$ die ersten drei Glieder bereit zu haben.

In den Tafeln elementarer Funktionen von EMDE ist eine Tabellierung mittleren Umfanges für die Funktion $B'(v)$ abgesehen vom Faktor $15/\pi^4$ gegeben, dagegen fehlt eine Tabelle der Funktion $B(v)$.

In dem Taschenbuch für Chemiker und Physiker von D'ANS-LAX findet man Tabellen, die im wesentlichen B und B' geben¹, doch ist dort in der Tabelle für B als Argument λT genommen und nicht $\lambda T/c_2$. Das hat zur Folge, daß die Werte der Tabelle von dem gewählten c_2 -Wert abhängig sind. In einer darauffolgenden Tabelle des gleichen Buches, die im wesentlichen B' gibt, ist die Darstellung so getroffen, daß die Werte von c_2 und c_1 abhängig sind, wobei leider auch noch ein anderer c_2 -Wert zugrunde gelegt wurde als in der ersten Tabelle. Gerade dieses Beispiel zeigt die Bedeutung einer von c_2 unabhängigen Tabellierung.

Eine kurze Übersicht über den Wertebereich von B und B' ist in der folgenden Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1. $B(v)$ ist definiert durch Formel (5), $B^*(v)$ durch Formel (12).

$$B'(v) = \frac{dB(v)}{dv}, \quad v = \frac{\lambda T}{c_2} \cdot 2$$

v	$B(v)$	$B'(v)$	$B^*(v)$
0	0,000	0,000	
0,04	3,776 10^{-8}	2,090 10^{-5}	
0,05	2,960 10^{-6}	1,016 10^{-3}	
0,06	4,955 10^{-5}	1,144 10^{-2}	
0,07	3,483 10^{-4}	5,725 10^{-2}	
0,08	1,436 10^{-3}	1,751 10^{-1}	4,939 10^{-3}
0,09	4,177 10^{-3}	3,897 10^{-1}	1,295 10^{-2}
0,10	9,550 10^{-3}	6,991 10^{-1}	2,703 10^{-2}
0,12	3,120 10^{-2}	1,488	7,584 10^{-2}
0,14	6,896 10^{-2}	2,265	0,1482
0,16	0,1204	2,840	0,2340
0,18	0,1809	3,163	0,3232
0,20	0,2455	3,265	0,4088
0,22	0,3104	3,206	0,4867
0,24	0,3730	3,046	0,5558
0,26	0,4318	2,829	0,6157
0,28	0,4860	2,588	0,6672
0,30	0,5354	2,344	0,7112
0,35	0,6382	1,786	0,7945
0,40	0,7160	1,345	0,8505
0,45	0,7745	1,014	0,8886
0,50	0,8189	7,713 10^{-1}	0,9153
0,60	0,8789	4,612 10^{-1}	0,9481
0,80	0,9390	1,887 10^{-1}	0,9767
1,00	0,9654	8,962 10^{-2}	0,9878
1,2	0,9786	4,757 10^{-2}	0,9928
2,0	0,924707	7,418 10^{-3}	
4,0	0,92707	5,295 10^{-4}	
10	0,945057	1,464 10^{-5}	
100	0,974886	1,532 10^{-9}	
∞	1,000	0,000	

¹ Nach LOWAN, A. N., u. C. BLANCK: J. Opt. Soc. Amer. **30**, 70 (1940).

² Bei $T = 2000^\circ \text{K}$ ist beispielsweise $v = 0,1$ für $\lambda = 0,72 \mu$ und $v = 1$ für $7,2 \mu$.

Erwünscht wäre eine ausführliche Tabellierung der Funktionen $B(v)$, $B'(v)$ und vielleicht auch noch $B''(v)$. Da man zur Festlegung der Intensität in einem endlichen Wellenlängenintervall nach der Formel (1) immer die Differenz zweier B -Werte benötigt, sollte B mit mindestens vier, möglichst mit fünf zuverlässigen Dezimalen tabelliert sein¹. Die Unterteilung der unabhängigen Variablen v sollte soweit getrieben werden, daß man bei linearer Interpolation überall mindestens vier zuverlässige Zahlen erhält.

Für v käme etwa der Wertebereich von 0,04 bis 100 in Betracht. Dem entspricht für B der Bereich von $4 \cdot 10^{-8}$ bis $0,99999995 = 1 - 5 \cdot 10^{-8}$.

Für die Funktion $B'(v)$ werden die Angaben von vier zuverlässigen Stellen wohl in allen Fällen genügen. Falls man B'' noch tabelliert, so würden drei Stellen genügen.

Der Umstand, daß die Bruchteilmfunktion $B(v)$ nur von dem Produkt λT abhängig ist, drückt die allgemeine Aussage des WIENSchen Verschiebungsgesetzes aus, das gewöhnlich in der Literatur nur auf die Lage des Maximums von B' bezogen wird. Man kann diesem Verschiebungsgesetz gewissermaßen mechanische Gestalt verleihen, in der Form eines Spezialrechenschiebers, der die Werte von B für einen großen Bereich von λ und T abzulesen gestattet. Eine solche Konstruktion ist vom Verfasser während des letzten Krieges angegeben worden².

Wenn man nicht nach der Intensität der schwarzen Strahlung im energetischen Maße fragt, sondern nach der Zahl der Quanten, die den betreffenden Strahlungsstrom darstellen, so erhält man einen dem PLANCKSchen Integral ähnlichen Ausdruck. Er unterscheidet sich von ersterem insofern, als vor dem Integral eine andere Konstante und unter dem Integral λ^{-4} statt λ^{-5} steht. Auch in diesem Falle kann man einen für die gesamte Quantenzahl maßgeblichen Ausdruck $\text{const} \cdot T^3$ vor das Integral ziehen und wieder eine Bruchteilmfunktion abspalten, die sich aber um eine Einheit im Exponenten des Zählers von der früheren Funktion unterscheidet.

Die Einführung der Bruchteilmfunktion $B(v)$ erweist ihre Nützlichkeit noch in folgendem Falle: Nicht selten wird man vor die Aufgabe gestellt, den Ausdruck

$$\Phi = 2c_1 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{D(\lambda) \lambda^{-5} d\lambda}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} D(\lambda) E(\lambda, T) d\lambda \quad (7)$$

zu berechnen, wobei $D(\lambda)$ eine empirisch gegebene Funktion, z. B. die prozentische Durchlässigkeit eines Strahlungsfilters ist. Das Integral gibt in diesem Falle den Strahlungsstrom an, der im Intervall λ_1 bis λ_2 von dem Strahler der Temperatur T durch das Filter hindurchgeht.

¹ B geht von 0 bis 1. Für $B > 0,5$ müßte $1 - B$ die erforderliche Zahl zuverlässiger Stellen besitzen.

² CZERNY, M.: Phys. Z. **45**, 205 (1944). Hersteller des Rechenschiebers Firma Dennert & Pape, Hamburg-Altona, Juliusstraße 10. Nach dem Kriege sind auch in USA. von anderer Seite entsprechende Modelle in den Handel gebracht worden.

Da $D(\lambda)$ als empirisch gegeben angenommen ist, wird eine numerische oder graphische Integration erforderlich sein, d. h. man wird das Produkt $D(\lambda) E(\lambda, T)$ für eine hinreichende Zahl von λ -Werten ausrechnen und über einer Abszisse mit gleichmäßiger λ -Teilung auftragen müssen. Es läßt sich nun zeigen, daß man auch dieses Integrationsproblem etwas geschickter erledigen kann, wenn man über eine Tabellierung der Bruchteilmfunktionen verfügt. Das Verfahren möge an einem Beispiel erläutert werden: In der untenstehenden Fig. 1 ist die empirisch gegebene Funktion $D(\lambda)$ über einem systematisch verzerrten λ -Maßstab aufgetragen.

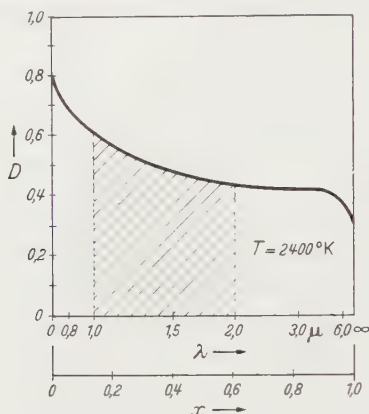


Fig. 1. Beispiel der Berechnung eines Integrals nach Formel (8).

Dieser Maßstab ist gültig für eine Temperatur $T = 2400^\circ \text{C}$ des Strahlers. Der schraffierte Flächeninhalt F gibt dann das gesuchte Integral zwischen den Grenzen $\lambda_1 = 1\mu$ und $\lambda_2 = 2\mu$ nach der Beziehung

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} D(\lambda) E(\lambda, T) d\lambda = \frac{\sigma}{\pi} T^4 F. \quad (8)$$

Für die numerische Auswertung muß die Festsetzung getroffen werden, daß die Gesamtlänge der Abszisse ($x = 0$ bis $x = 1$) als Längeneinheit gelten solle und daß für die Ordinate die gleiche Längeneinheit gewählt wird. F ist in diesen Längeneinheiten auszudrücken.

Der λ -Maßstab ist so verzerrt, daß alle Werte von $\lambda = 0$ bis $\lambda = \infty$ auf dem endlichen Stück von $x = 0$ bis $x = 1$ untergebracht sind. Die Integration kann also ohne jede Schwierigkeit von $\lambda = 0$ bis $\lambda = \infty$ oder für ein beliebig kleineres Intervall ausgeführt werden.

Die Festlegung der verzerrten λ -Skala für irgendeine Temperatur T erfolgt folgendermaßen: Unter der λ -Skala ist eine gleichmäßige x -Skala eingezeichnet. Der Zusammenhang zwischen diesen beiden Skalen wird

durch die Bruchteilfunktion gegeben in der Form

$$x = B(v) \quad v = \frac{\lambda T}{c_2}. \quad (9)$$

Um festzustellen, an welcher Stelle x eine Wellenlänge λ einzuzeichnen ist, suche man also den Wert der Bruchteilfunktion für das Argument $\lambda T/c_2$ auf. Dieser Wert ist mit x identisch. In Fig. 2 sind für drei verschiedene Temperaturen die zugehörigen λ -Skalen eingetragen.

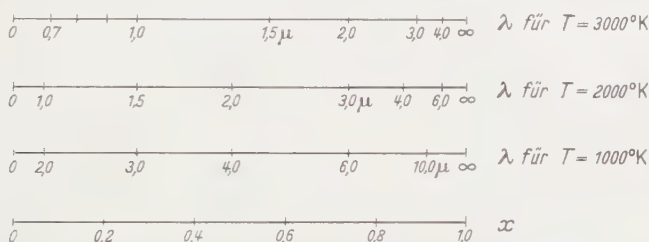


Fig. 2. Weitere Beispiele verzerrter λ -Skalen für die Berechnung eines Integrals nach Formel (8).

Die mathematische Begründung des Verfahrens liegt in folgendem: Differenziert man in der Definitionsformel (3) der Bruchteilfunktion nach λ , so ergibt sich

$$E(\lambda, T) = \frac{\sigma}{\pi} T^4 \frac{dB(v)}{dv} \frac{dv}{d\lambda};$$

damaus folgt

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} D(\lambda) E(\lambda, T) d\lambda = \frac{\sigma}{\pi} T^4 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} D(\lambda) \frac{dB}{dv} \frac{dv}{d\lambda} d\lambda = \frac{\sigma}{\pi} T^4 \int_{x_1}^{x_2} D(x) dx, \quad (10)$$

wenn man $B = x$ setzt.

Kürzlich ergab sich bei anderen Untersuchungen die Notwendigkeit, das zu (7) analoge Integral

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} D(\lambda) \frac{\partial E(\lambda, T)}{\partial T} d\lambda \quad (11)$$

zu berechnen. Man kann hier ganz entsprechend vorgehen. Aus der Definition (3) der Bruchteilfunktion folgt nach Differentiation nach T

$$\begin{aligned} \int_0^{\lambda} \frac{\partial E(\lambda, T)}{\partial T} d\lambda &= \frac{\sigma}{\pi} 4 T^3 B(v) + \frac{\sigma}{\pi} T^4 \frac{dB(v)}{dv} \cdot \frac{v}{T} \\ &= \frac{\sigma}{\pi} 4 T^3 \left(B(v) + \frac{v}{4} B'(v) \right); \end{aligned}$$

setzt man daher

$$B(v) + \frac{v}{4} B'(v) = B^*(v), \quad (12)$$

so wird in Analogie zu (3)

$$\int_0^{\lambda} \frac{\partial E(\lambda T)}{\partial T} d\lambda = 4 \frac{\sigma}{\pi} T^3 B^*(v), \quad (13)$$

$B^*(v)$ erweist sich als eine neue Bruchteilmfunktion, denn es ist $B^*(0) = 0$ und $B^*(\infty) = 1$. Man kann daher wieder eine verzerrte λ -Skala zeichnen, wenn man $x = B^*(v)$ setzt und erhält

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} D(\lambda) \frac{\partial E(\lambda, T)}{\partial T} d\lambda = 4 \frac{\sigma}{\pi} T^3 F, \quad (14)$$

wobei

$$F = \int_{x_1}^{x_2} D(x) dx.$$

ist.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität.

Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz der Alkalipolysulfid- und Uranylsalzphosphore.

Von

H. GOBRECHT, DIETRICH HAHN und B. GRETZINGER.

Mit 7 Figuren im Text.

(Eingegangen am 5. Juni 1954.)

Es wird gezeigt, daß die Abklingung der Alkalipolysulfid- und Uranylsalzphosphore bei allen Temperaturen exponentiell verläuft und daß die Zeitkonstante τ der Abklingung bei allen Phosphoren mit höherer Temperatur abnimmt. Das Emissionsspektrum von vier Uranylverbindungen wird bei $+20^\circ\text{C}$ und -180°C angegeben. Der Temperaturverlauf der Quantenausbeute ist bei allen Phosphoren von der Erregungsintensität unabhängig, eine Thermolumineszenz konnte nicht entdeckt werden. Die Meßergebnisse bestätigen den monomolekularen Leuchtmechanismus beider Leuchtstoffgruppen, die als Reinstoffphosphore viele Gemeinsamkeiten aufweisen. Bei den Polysulfiden wird darüber hinaus auf einen Zusammenhang der Abklingkonstanten α mit dem Emissionsbandenschwerpunkt hingewiesen.

1. Einführung und Problemstellung.

In einer früheren Arbeit (GOBRECHT und HAHN [1]) wurde die Präparation von Alkalipolysulfidphosphoren durch Reduktion der Alkalisulfate beschrieben. Die so erhaltenen Leuchtstoffe lumineszieren alle rot bei Anregung mit langwelligem Ultraviolett (UV), wobei der Schwerpunkt des Emissionsspektrums sich mit zunehmendem Atomgewicht des Alkaliatoms vom Kalium zum Caesium etwas nach Rot verschiebt. Sämtliche Polysulfide zeigen außerdem eine Rotverschiebung ihrer Emissionsbande bei Abkühlung auf -180°C . Die exponentielle Abklingung verläuft langsamer bei den schwereren Alkalipolysulfiden, und die Temperatúrauslöschung beginnt bei diesen erst bei höheren Temperaturen. Es wurde aus diesen und weiteren Meßergebnissen damals der Schluß gezogen, daß die Polysulfide Reinstoffphosphore mit monomolekularem Leuchtmechanismus seien, wie z. B. die Uranylverbindungen.

Bezüglich der Polysulfidleuchtstoffe sollen die vorliegenden Ergebnisse eine Lücke schließen, die bei den damaligen Messungen offen bleiben mußte, und die den monomolekularen Leuchtmechanismus bestätigt: Es wurde in [1] gefolgert, daß bei den schwereren Polysulfiden (Cs_2S_x und Rb_2S_x) bei Zimmertemperatur eine geringere Temperatúrauslöschung vorliegt, daß also weniger strahlungslose Übergänge vorhanden sind als bei den leichteren Polysulfiden (K_2S_x und Na_2S_x), weil die Zeitkonstante τ der exponentiellen Abklingung [$I = I_0 \exp(-t/\tau)$] vom Na_2S_x zum Cs_2S_x stetig wächst und eine merkliche Temperatúrauslöschung auch erst bei

desto höheren Temperaturen einsetzt, je schwerer das Polysulfidmolekül ist. Diese Annahme setzt aber voraus, daß der Kehrwert der Zeitkonstanten τ , die Abklingkonstante α , zusammengesetzt ist in der Form $\alpha = \alpha_f + \alpha_d$ (KROEGER, HOOGENSTRAATEN, BOTTEMA und BOTDEN [2]), wobei α_f ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit der unter Lumineszenzstrahlung verlaufenden Elektronenübergänge ist und α_d ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen Übergänge. Ferner setzt es voraus, daß α_d stark temperaturabhängig ist, und folglich auch α mit Zunahme der Temperatur anwächst, so daß ein weniger stark temperatúrausgelöschter Phosphor langsamer abklingt als ein stärker ausgelöschter.

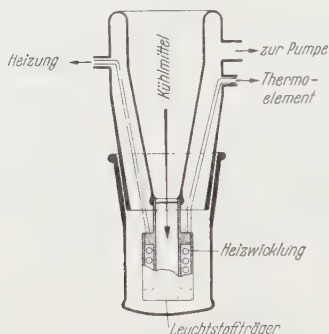


Fig. 1. Apparatur zur Temperaturänderung an Leuchtstoffschichten.

In der vorliegenden Arbeit wird der Nachweis erbracht, daß die Abklingung der Polysulfidphosphore tatsächlich mit wachsender Temperatur schneller erfolgt, so daß α in der Tat mit der Temperatur anwächst. Zugleich zeigt sich, daß die Abklingung bei allen Temperaturen exponentiell bleibt, so daß der bereits nachgewiesene monomolekulare Leuchtmechanismus erneut bestätigt wird.

An vier Uranylverbindungen wird nachgewiesen, daß diese ein sehr ähnliches Verhalten sowohl untereinander

wie gegenüber den Polysulfiden zeigen. Es liegt bei beiden Phosphorgruppen offenbar ein ähnlicher monomolekularer Leuchtmechanismus vor. Die Messungen bestätigen an zwei Uranylverbindungen die Ergebnisse anderer Autoren (KRÖGER, HOOGENSTRAATEN, BOTTEMA und BOTDEN [2], RANDALL und WILKINS [3]) oder ergänzen sie.

2. Experimentelles.

Die Leuchtstoffe wurden auf einen Kupferblock, der an ein evakuierbares DEWAR-Gefäß angeschmolzen war, gebracht (Fig. 1). Die Temperatur konnte von -180°C bis $+300^\circ\text{C}$ meßbar variiert werden, indem entweder flüssige Luft in den hohlen Kupferblock gegossen wurde, oder eine darin eingebaute Heizwicklung mit Strom beschickt wurde. Dieser Apparat wurde sowohl für die Messungen der Temperaturabhängigkeit der Abklingung und der Strahlungsstärke der Lumineszenz (im folgenden abgekürzt Lumineszenzintensität genannt) als auch für die Untersuchung der Thermolumineszenz benutzt.

Für die Messung der Abklingung wurde in [1] ein Drehscheibenphosphoroskop verwendet, bei welchem die Temperatur des Leuchtstoffs kaum geändert werden konnte. Für die vorliegenden Messungen

benutzten wir daher ein nach einer Idee von Dipl.-Ing. KÖSEL in unserem Institut konstruiertes Topfphosphoroskop. Es besteht aus einem rotierenden zylindrischen Topf, der am unteren Rand drei Löcher im Winkelabstand von 120° besitzt, durch welche der Phosphor mit UV-Licht erregt wird; am oberen Rand des Topfes befinden sich drei kleinere Beobachtungslöcher, die um 60° gegen die Anregungslöcher versetzt sind. Während einer Umdrehung wird der Leuchtstoff in der Mitte des Topfes, aufgebracht auf dem oben beschriebenen Apparat, dreimal angeregt. Zwischen den Anregungspausen wird seine momentane Helligkeit während der Abklingung photometrisch in einem Beobachtungstubus ausgemessen. Dieses Phosphoroskop hat gegenüber dem BECQUERELschen den Vorteil, daß der Meßvorgang nicht unterbrochen zu werden braucht, um Verstellungen der Anreg- und Beobachtungsöffnungen gegeneinander vorzunehmen. Es kann kontinuierlich eine Abklingkurve ausgemessen werden, wobei Drehzahl und Verschiebung des Beobachtungstubus die Abklingzeit ergeben.

Die Änderung der Lumineszenzintensität mit der Temperatur wurde gleichfalls mit Hilfe desselben Leuchtstoffträgers bestimmt. Zur Anregung der Leuchtstoffe diente das langwellige UV-Licht einer Hg-Hochdrucklampe (vorwiegend die Linie $366\text{ m}\mu$, ausgesondert mit Schott-Filter UG 2 und Kupfersulfatfilter). Die Lumineszenz wurde mit einer Photozelle mit Sekundärelektronenvervielfachung (Multiplier) gemessen. Ein für die Emission der Lumineszenz durchlässiges Filter (Grün- bzw. Rotfilter) sorgte für die Ausschaltung des reflektierten UV-Lichtes. Die Erregungsintensität wurde, wenn erforderlich, durch Verschiebung der Hg-Lampe variiert. Dieselbe Anordnung konnte nach Abkühlen des Leuchtstoffs und Abschalten der Erregung für Thermolumineszenzmessungen verwendet werden, wobei eine maximale Erwärmungsgeschwindigkeit von etwa $1^\circ/\text{sec}$ erzielbar war.

3. Die Messungen an Alkalipolysulfidleuchtstoffen.

Nach der vorstehend beschriebenen Meßmethode wurde die Abklingung der Alkalipolysulfide bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Fig. 2 gibt am Beispiel des Rubidiumpolysulfid die Ergebnisse wieder. Man erkennt deutlich, daß die Abklingung bei allen Temperaturen exponentiell verläuft und daß die Zeitkonstante τ , wie zu erwarten, mit steigender Temperatur abnimmt. Die Abklingkurven sind alle durch den Diagrammnullpunkt gelegt, um die Änderung der Geradenneigung — d.h. die Abnahme von τ mit der Temperatur — deutlicher zu machen.

Fig. 3 a gibt den Verlauf der Abklingkonstanten $\alpha = 1/\tau$ in Abhängigkeit von der Temperatur mit den aus den Messungen ermittelten Werten wieder. Darunter ist (Fig. 3 b) der Verlauf der Lumineszenzintensität

(Quantenausbeute) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen, um erkennen zu lassen, daß der starke Anstieg von α etwa mit dem Beginn der Temperaturlöschung der Lumineszenzintensität zusammenfällt. Es wurden für alle diese Messungen andere Präparate als in der früheren Arbeit [1] verwendet und man kann eine recht befriedigende Übereinstimmung der Meßergebnisse beobachten. Bei einer Wiederholung der Messung der Quantenausbeute bei verschiedenen Erregungsintensitäten

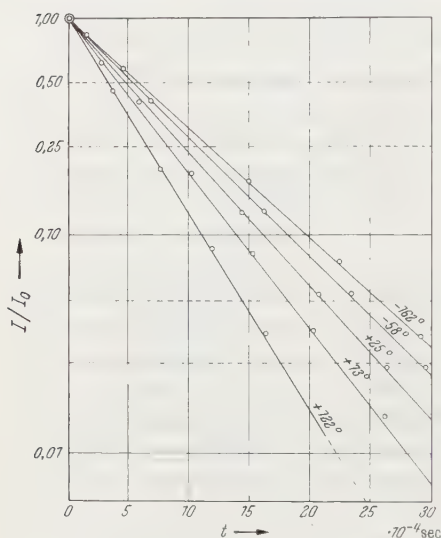


Fig. 2.

Fig. 2. Die Abklingung von Rubidumpolysulfid bei verschiedener Temperatur.

Fig. 3 a u. b. Der Verlauf der Abklingkonstanten α (a) und der Lumineszenzintensität (Quantenausbeute) (b) in Abhängigkeit von der Temperatur bei den Alkalipolysulfiden.

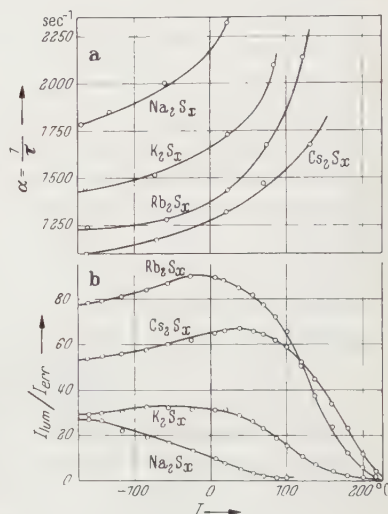


Fig. 3 a u. b.

in Abhängigkeit von der Temperatur zeigte sich erneut, daß keine Abhängigkeit von der Erregungsintensität vorliegt. In [1] war bereits dasselbe Ergebnis gefunden worden, die Wiederholungsmessungen konnten jedoch mit größerer Genauigkeit durchgeführt werden.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten Eigenschaften aller Polysulfid-leuchtstoffe nochmals zusammengefaßt. Thermolumineszenz konnte bei den Polysulfiden weder visuell noch mit einem rotempfindlichen Multiplier entdeckt werden.

In der früheren Arbeit [1] wurde neben der roten Lumineszenz der Polysulfide bei Anregung mit langwelligem UV noch eine blaue Lumineszenz der Alkalisulfate bei Anregung mit der Hg-Linie 254 m μ beschrieben. Als Nachtrag zu diesen Ergebnissen sei hier erwähnt, daß die Abklingung dieser blauen Lumineszenz, die dem alkaliaktivierten Alkalisulfat zugeschrieben wurde, und die auch bei Anregung mit

Tabelle 1. *Alkalipolysulfidleuchtstoffe.*

Die Abklingkonstanten α und $\tau = 1/\alpha$ und der Emissionsbandenschwerpunkt bei verschiedenen Temperaturen T , sowie die Temperaturen, bei denen 50%ige Temperatúrauslöschung auftritt. (T in $^{\circ}\text{C}$, τ in 10^{-4} sec und α in sec^{-1} .)

	Na_2S_x			K_2S_x			Rb_2S_x			Cs_2S_x		
	T	τ	α	T	τ	α	T	τ	α	T	τ	α
Zeit- konstante τ und Abkling- konstante α bei:	- 171	5,0	1785	104	6,0	1450	- 162	8,4	1190	- 163	9,1	1100
	- 132	5,4	1850									
	- 60	5,0	2000	- 72	6,6	1515	- 58	7,8	1280	- 70	8,5	1175
	+ 24	4,3	2315	+ 24	5,8	1725	+ 23	7,0	1430	+ 22	7,6	1315
				+ 85	4,8	2090	+ 73	6,0	1670	+ 70	6,8	1470
							+ 122	4,7	2130	+ 132	6,0	1670
Maximum der Emissions- bande ¹ bei:	- 180	7910 Å		7700 Å			7780 Å			8000 Å		
	+ 20	7790 Å		7500 Å			7640 Å			7860 Å		
	+ 95	—		7350 Å			—			—		
	+ 135	—		—			7470 Å			7680 Å		
Temperatur- auslöschung der Lumines- zenzinten- sität auf 50% des Maximal- wertes ² bei:	- 30° (0°)			+ 100° (+ 80°)			+ 130° (+ 120°)			+ 160° (+ 160°)		

Kathodenstrahlen auftritt, bei $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}$ exponentiell verläuft. Der $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}$ -Phosphor wurde als Prototyp der alkaliaktivierten Alkalisulfate ausgewählt und mit Kathodenstrahlen von 8 kV Anodenspannung angeregt. Die exponentielle Abklingung besitzt eine Zeitkonstante $\tau = 2,5 \mu\text{sec}$. Dieses Ergebnis konnte jetzt erhalten werden, da die in einer früheren Arbeit (GOBRECHT, HAHN und DAMMANN [4]) beschriebene Apparatur für Messungen der Abklingung bei Kathodenstrahlanregung jetzt so weit verbessert wurde, daß die Abklingung der relativ schwachen Lumineszenz gemessen werden konnte. Der blauleuchtende $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}$ -Phosphor entsteht, wie in [1] beschrieben, bei der Reduktion des Kaliumsulfats, indem sich das bei der Polysulfidbildung entweichende Kalium in das Sulfat einbaut. Unabhängig von der Polysulfidpräparation läßt er sich auch dadurch herstellen, daß man Kaliumsulfat mit Kalium bei 500°C im Vakuum erhitzt.

4. Die Messungen an Uranylverbindungen.

In gleicher Weise wie die Polysulfide wurden auch vier Uranylphosphore untersucht, nämlich Uranylfluorid-Fluorammonium, Uranylperchlorat, Uranylnitrat und Uranylacetat. Eine fünfte Verbindung

¹ Nach Messungen aus [1].

² Die eingeklammerten Werte sind den Messungen aus [1] entnommen.

Uranylformiat, lumineszierte nur bei der Temperatur der flüssigen Luft merklich und konnte daher nicht näher untersucht werden. Die Uranylsalze zeigten durchweg das bekannte grüne Emissionsspektrum, das aus fünf Banden besteht, welche bei tiefer Temperatur eine deutliche linienhafte Struktur aufweisen. Die Lage der Banden ist bei den verschiedenen Verbindungen nicht identisch, bei allen Verbindungen verschieben sich

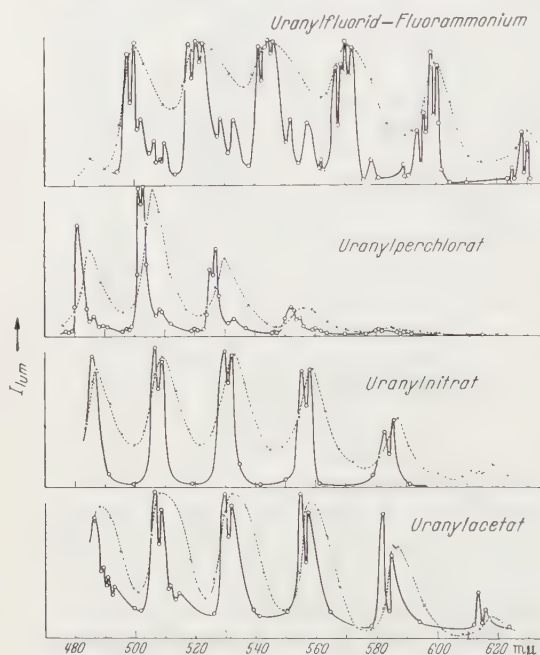


Fig. 4. Die Emissionsspektren von Uranylfluorid-Fluorammonium, Uranylperchlorat, Uranylinitrat und Uranylacetat bei $+20$ (gestrichelt) und -180°C (ausgezogene Linien).

bei der Abkühlung die Bandenmaxima außerdem deutlich nach kürzeren Wellen, wie Fig. 4, die die von uns aufgenommenen vier Emissionsspektren wiedergibt, erkennen läßt.

Fig. 5 zeigt die Abklingung von Uranylinitrat bei verschiedener Temperatur. Man erkennt, daß die Abklingung stets exponentiell verläuft und die Zeitkonstante τ wiederum mit steigender Temperatur abnimmt. Auch hier sind wieder alle Abklingkurven durch den Nullpunkt gelegt, um die Neigungsänderung der Geraden zu verdeutlichen. Fig. 6a und b zeigen den Verlauf der Abklingkonstanten α und der Lumi-

neszenzintensität (Quantenausbeute) mit der Temperatur. Es ist auch hier zu erkennen, daß die wesentliche Zunahme von α dann einsetzt, wenn die Temperatúrauslöschung der Lumineszenz beginnt, wie von KROEGER, HOOGENSTRAATEN, BOTTEMA und BOTDEN [2] für Uranylfluorid-Fluorammonium bereits angegeben wurde.

Die Tabelle 2 stellt die Meßergebnisse an allen Uranylverbindungen zusammen.

Die Absolutwerte für α und τ beim Uranylfluorid-Fluorammonium befinden sich in befriedigender Übereinstimmung mit den von KROEGER, HOOGENSTRAATEN, BOTTEMA und BOTDEN [2] gefundenen Werten. Die Meßwerte für Uranylinitrat stimmen gleichfalls mit dem α -Wert, den RANDALL und WILKINS [3] für Zimmertemperatur zu 1390 sec^{-1} angeben, recht gut überein. Weitere Meßergebnisse anderer Autoren sind

uns nicht bekannt. Man erkennt aus Tabelle 2, daß die verschiedenen Uranylverbindungen sich bei aller Ähnlichkeit doch etwas verschieden verhalten: einmal differieren die α -Werte der einzelnen Substanzen erheblich, dann ist aber auch die Temperaturabhängigkeit von α bei den einzelnen Stoffen unterschiedlich.

Thermolumineszenz ließ sich bei den Uranylverbindungen nicht feststellen. Der Verlauf der Quantenausbeute in Abhängigkeit von der

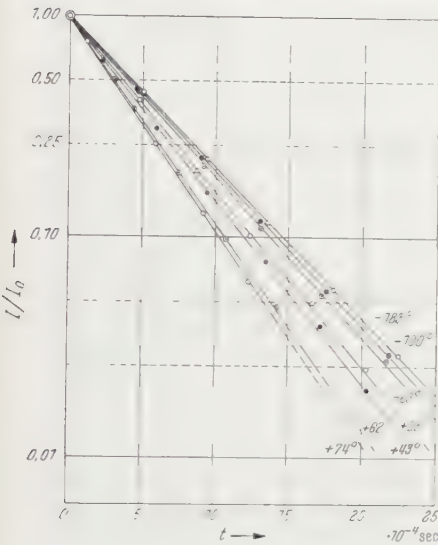


Fig. 5.

Fig. 5. Die Abklingung von Uranylnitrat bei verschiedener Temperatur.

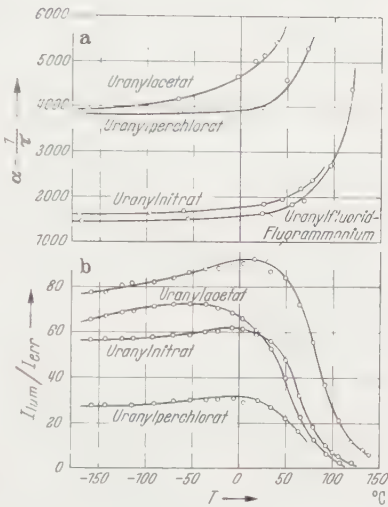


Fig. 6a u. b.

Fig. 6a u. b. Der Verlauf der Abklingkonstanten α (a) und der Lumineszenzintensität (Quantenausbeute) (b) in Abhängigkeit von der Temperatur bei den Uranylsalzphosphoren.

Temperatur zeigte sich gleichfalls als nicht abhängig von der Erregungsintensität. Fig. 7 gibt die Messung an Uranylfluorid-Fluorammonium

Tabelle 2. Uranylsalzphosphore.

Die Abklingkonstanten α und $\tau = 1/\alpha$ bei verschiedenen Temperaturen (T in $^{\circ}\text{C}$, τ in 10^{-4} sec und α in sec^{-1}).

Uranylfluorid-Fluorammonium			Uranylperchlorat			Uranylnitrat			Uranylacetat		
T	τ	α	T	τ	α	T	τ	α	T	τ	α
-176	7,0	1430	-170	2,6	3840	-183	6,4	1565	-167	2,55	3930
- 60	6,8	1470	- 67	2,6	3840	-100	6,2	1615	-116	2,5	4000
+ 21	6,3	1590	+ 20	2,6	3840	- 63	6,1	1645	- 70	2,4	4160
+ 51	5,7	1755	+ 45	2,2	4550	+ 23	5,6	1780	- 4	2,15	4660
+ 66	5,4	1855	+ 68	1,9	5260	+ 43	5,25	1900	+ 14	2,0	5000
+ 94	3,8	2640				+ 62	4,7	2115	+ 22	1,95	5130
+116	2,3	4350				+ 74	4,45	2300	+ 37	1,85	5400

wieder, das deshalb gewählt wurde, weil es die temperaturbeständigste der hier untersuchten Uranylverbindungen war.

5. Diskussion der Ergebnisse.

Das Ergebnis der Abklingmessungen, das Fehlen eines Einflusses der Erregungsintensität auf die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute sowie jeder Thermolumineszenz lassen es bei den Polysulfid- und Uranylsalzphosphoren wohl als gesichert erscheinen, daß es sich um Reinstoffphosphore mit monomolekularem Leuchtmechanismus handelt. In früheren Untersuchungen (GOBRECHT, HAHN und KÖSEL [5]) wurde

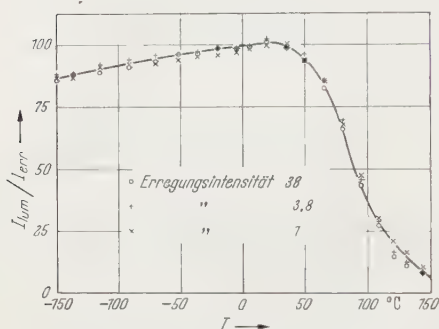


Fig. 7. Die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute bei verschiedenen Erregungsintensitäten für Uranylfluorid-Fluorammonium.

zudem praktisch keine Photoleitfähigkeit gefunden. Seit langem nimmt man ja an, daß das UO_2 -Radikal bei den Uranylsalzphosphoren als Leuchtzentrum für das bei tiefer Temperatur nahezu linienhafte Emissionsspektrum anzusehen ist. Immerhin zeigt sich ein nicht unerheblicher Einfluß des Anions bzw. allgemein der Umgebung des UO_2 -Radikals auf die Lumineszenzcharakteristika. Wie schon länger bekannt [6], beeinflussen Anion, Kristallwasser

und Kristallform die Lage der Emissionsbanden (Fig. 4), und, wie unsere Messungen zeigen, werden auch die Werte für die Übergangswahrscheinlichkeiten der unter Strahlung verlaufenden und strahlungslosen Übergänge hierdurch verändert.

Bei den Polysulfiden spricht alles dafür, daß auch bei ihnen ein Leuchtzentrum vorhanden ist, das wir im Polysulfidmolekül selbst vermuten. Der Einfluß der Umgebung wirkt sich hier — wie schon in der Einführung erwähnt — so aus, daß die Polysulfide mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalls ihre Lumineszenzcharakteristika ändern. Der Schwerpunkt der Emissionsbande verschiebt sich mehr nach Rot, die Zeitkonstante τ wird größer, die Übergangswahrscheinlichkeit also kleiner, und die Temperatur, bei der merkliche Temperatúrauslöschung einsetzt, steigt. Es besteht offenbar eine Beziehung zwischen α und der Lage der Emissionsbande in dem Sinne, daß zu einem kleinerem α eine energieärmere Emission gehört. Mit der Abkühlung verschiebt sich nämlich bei allen Polysulfiden die Emission nach längeren Wellen und α nimmt ab. Aber diese Beziehung scheint auch zu gelten, wenn man die einzelnen Polysulfide untereinander vergleicht (wobei Na_2S_x offenbar eine Ausnahme macht). Deshalb wurde schon früher [7] vorgeschlagen,

die schwereren Polysulfide, die eine längerwellige Emission haben, als weniger temperatúrausgelöscht zu betrachten, weil zudem ihr α -Wert kleiner, der Anteil der strahlungslosen Übergänge also geringer ist. Die vorliegenden Messungen haben die innere Berechtigung zu dieser Annahme erwiesen. So gehört z. B. (s. Tabelle 1) der Wert $\alpha = 1700 \text{ sec}^{-1}$ bei Cs_2S_x zu $T = 135^\circ \text{ C}$ und $\lambda_{\text{max}} = 7580 \text{ \AA}$, bei Rb_2S_x zu $T = 80^\circ \text{ C}$ und $\lambda_{\text{max}} = 7540 \text{ \AA}$, bei K_2S_x zu $T = 20^\circ \text{ C}$ und $\lambda_{\text{max}} = 7500 \text{ \AA}$. Bei jedem Polysulfid gehört also die gleiche Lage des Emissionsbandenschwerpunktes zu demselben α -Wert und ohne Ausnahme gehört der gleiche α -Wert stets zu einer höheren Temperatur, wenn sich das Atomgewicht des Alkalimetalls im Polysulfid erhöht. Den Grund hierfür möchten wir darin sehen, daß mit zunehmendem Alkalimetall-Atomgewicht das Polysulfidmolekül stabiler wird, da das elektrochemische Potential des Alkalimetalls stärker negativ wird. Die Tendenz zur Polysulfidbildung nimmt ja auch bei den schwereren Alkalien zu. Mit dieser Stabilitätszunahme wäre die bessere Temperaturbeständigkeit der Lumineszenz bei den schwereren Polysulfiden ohne weiteres verständlich. Je stärker die „Kopplung“ innerhalb des Moleküls ist, desto geringer ist der Anteil an strahlungslosen Übergängen (kleinerer α -Wert), desto energieärmer aber auch die Emissionsstrahlung. Zuführung von Wärmeenergie erhöht die Energie der Emissionsstrahlung, die als eine Art „Molekülschwingung“ aufzufassen sein mag und gleichzeitig, wie erwähnt, den Wert der Abklingkonstanten α durch Zunahme der strahlungslosen Übergänge.

Wir haben in den Alkalipolysulfiden also eine Gruppe von Phosphoren vorliegen, bei denen nicht nur die Temperatúrauslöschung mit der Abklingkonstanten α verknüpft ist, sondern zugleich auch die Lage des Emissionsbandenschwerpunktes. Von besonderem Wert ist, daß diese doppelte Verknüpfung sich quantitativ in der ganzen Alkalipolysulfidreihe verfolgen läßt, und daß hierbei das Molekülgewicht des Polysulfids als weiterer Parameter auftritt.

Herrn Dipl.-Ing. K. SCHEFFLER danken wir für die Durchführung der Abklingmessungen nach Kathodenstrahlanregung, Herrn Dipl.-Ing. G. HEINSOHN und Herrn cand. phys. K. KASPEREK für wertvolle Hilfe bei der Aufnahme der Emissionsspektren.

Literatur.

- [1] GOBRECHT, H., u. D. HAHN: Z. Physik **132**, 111 (1952). — [2] KROEGER, F. A., W. HOOGENSTRAATEN, M. BOTTEMA u. TH. P. I. BOTDEN: Physica, Haag **14**, 81 (1948). — [3] RANDALL, J. T., and M. H. F. WILKINS: Proc. Roy. Soc. Lond. A **184**, 347 (1945). — [4] GOBRECHT, H., D. HAHN u. H. DAMMANN: Z. Physik **132**, 230 (1952). — [5] GOBRECHT, H., D. HAHN u. H.-J. KÖSEL: Z. Physik **136**, 57 (1953). — [6] LENARD, SCHMIDT u. TOMASCHKE: Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 23/1, S. 516ff. 1928.

Berlin-Charlottenburg, II. Physikalisches Institut der Technischen Universität.

Die sensibilisierte Fluoreszenz in organischen Mischkristallen.

Von

HANS CHRISTOPH WOLF.

Mit 7 Figuren im Text.

(Eingegangen am 18. Juni 1954.)

Die sensibilisierte Fluoreszenz in kristallinen Mischungen aromatischer Kohlenwasserstoffe — z. B. Anthracen in Naphthalin — wird ermöglicht durch eine im

Kristall stattfindende Wanderung der Energie über viele Moleküle hinweg. In den Wirt-Molekülen konkurriert die Weitergabe der Anregungsenergie an ein Nachbarmolekül mit der Ausstrahlung, in den Gast-Molekülen mit dem strahlungslosen Übergang auf deren niedersten Anregungszustand (der tiefer liegen muß als der des Wirtes). Die Wahrscheinlichkeit für den strahlungslosen Übergang ist um Größenordnungen größer als für die Ausstrahlung. Nimmt man an, daß die Energiewanderung mit der Frequenz der Wärmeschwingungen stattfindet, so wird verständlich, warum schon bei kleinen Gast-Konzentrationen ein großer Teil der vom

Wirt absorbierten Energie auf den Gast übergeht und von ihm emittiert wird. Die quantitative Formulierung dieser Überlegungen führt zu gut mit der Erfahrung übereinstimmenden Gleichungen für die Fluoreszenzintensität und die Abklingdauer der Komponenten des Mischkristalls als Funktion des Mischungsverhältnisses.

Im einzelnen bleiben noch manche Fragen nach dem Mechanismus der Energiewanderung offen. Mangels ausreichender Kenntnis über die Lage der Gast-Moleküle im Wirt wird versucht, aus der spektralen Intensitätsverteilung in der Emission der Komponenten hierauf rückzuschließen. Während das Spektrum des Wirtes durch den Zusatz von Gast-Molekülen keine Änderung erfährt, entspricht das des Gastes offenbar einem Lösungsspektrum. Man hat es also wohl nicht mit echten

Mischkristallen, sondern mit kristallinen Lösungen zu tun.

Am System Naphthalin—Tetracen wird ein Beispiel für Konzentrationslöschung in solchen festen Lösungen gegeben. Es sind dann die abgeleiteten Gleichungen für die Fluoreszenzintensitäten der Komponenten nicht mehr ohne weiteres gültig.

1. Manche Mischkristalle fluoreszenzfähiger organischer Substanzen zeigen ein sehr merkwürdiges Fluoreszenzverhalten: Die im wesentlichen vom Wirt absorbierte Lichtenergie wird von dem in sehr geringer Konzentration vorhandenen Gast übernommen; die Fluoreszenz des Wirtes wird mehr oder weniger gelöscht, dafür erscheint die des Gastes. Das wohl älteste bekannte Beispiel für solche Systeme ist das System Anthracen Tetracen (WINTERSTEIN und SCHOEN 1934). Diejenige Konzentration, bei der die Fluoreszenzausbeuten von Wirt und Gast gleich groß sind, beträgt hier etwa 10^{-4} bis 10^{-5} Teile Tetracen (BOWEN, MIKIEWICZ und SMITH 1949).

Inzwischen wurden zahlreiche andere, ähnliche Systeme bekannt, so Naphthalin -Anthracen, Tetracen—Pentacen, Durol—Naphthalin u. a. Die Verunreinigung von Naphthalin mit Anthracen führt zu der in der

Literatur gelegentlich beschriebenen „violetten“ Fluoreszenz des Naphthalins; diese violette Fluoreszenz gehört ausschließlich dem Anthracen an, reines Naphthalin fluoresziert nur im Ultraviolett, etwa zwischen 3100 und 3800 Å.

Im Verlauf der hier mitgeteilten Untersuchungen wurde gefunden, daß auch eine Methylierung des Naphthalins die Möglichkeit der Energieübertragung auf als Verunreinigung enthaltenes Anthracen nicht ausschließt. Ähnlich wie das System Naphthalin—Anthracen verhalten sich die Systeme 2,3-Dimethyl—Naphthalin-, 2,6-Dimethyl—Naphthalin-, 2,3,6-Trimethyl—Naphthalin-, 2,3,6,7-Tetramethyl—Naphthalin/Anthracen u. a.

2. Der Mechanismus des Energieüberganges in diesen Mischkristallen aromatischer Kohlenwasserstoffe hat bisher noch nicht die ihm zukommende Beachtung gefunden. Es handelt sich dabei um eine sensibilisierte Fluoreszenz (FRANCK und LIVINGSTON 1949), die jedoch erst ermöglicht wird durch eine Energiewanderung im Kristall. Während andere Mechanismen der Energieübertragung (SCHEIBE 1948) Assoziation der Moleküle zur Voraussetzung haben, ist dieser offenbar nur im Kristall möglich. In Lösungen der Mischkristalle entspricht das Verhältnis der Fluoreszenzausbeuten von Gast und Wirt weitgehend dem der Konzentrationen, eine sensibilisierte Fluoreszenz ist nur noch mit um Größenordnungen geringerer Ausbeute möglich (FURST und KALLMANN 1954). Die Energiewanderung findet im Kristall offenbar über Strecken von einigen 1000 Molekülabständen hinweg statt. Im folgenden soll versucht werden, den Mechanismus dieser Energiewanderung mit einigen einfachen Überlegungen verständlich zu machen. Dies gelingt nur bis zu einem gewissen Grade: es muß wesentlich Gebrauch gemacht werden von dem auch noch nicht hinreichend verständlichen strahlungslosen Energieübergang innerhalb eines Moleküls auf den niedersten schwingungslosen Anregungszustand („Internal Conversion“), und es muß angenommen werden, daß mit der Frequenz der Wärmeschwingungen Energieaustausch zwischen zwei Nachbarmolekülen stattfinden kann¹.

¹ *Anmerkung bei der Korrektur.* Nach Abschluß dieser Arbeit erschienen eine theoretische [BIRKS, J. B.: Phys. Rev. **94**, 1567 (1954)] und eine experimentelle Untersuchung [HANLE, W., u. H. G. JANSEN: Z. Naturforsch. **9a**, 791 (1954)] zur Frage der Energiewanderung in organischen Mischkristallen. Beide kommen zum Ergebnis, die Wanderung erfolge — wenigstens bei kleinen Gast-Konzentrationen — durch Emission und Absorption von Strahlung, also nicht, wie hier angenommen, strahlungslos. Doch erscheinen die dafür gegebenen Argumente nicht überzeugend; die Messungen der Abklingdauer bei HANLE und JANSEN können sogar als Bestätigung des hier errechneten Konzentrationsverhaltens der Abklingdauern (s. Fig. 3) angesehen werden, wenn man die hier angenommenen Zahlenwerte für die reinen Komponenten durch die dort genau gemessenen Werte ersetzt. — Die Frage, ob die Energiewanderung mit oder ohne Strahlung erfolgt, kann also noch nicht als geklärt bezeichnet werden.

Mit dieser Voraussetzung läßt sich die sensibilisierte Fluoreszenz organischer Mischkristalle in der in Fig. 1 schematisch angedeuteten Weise folgendermaßen verstehen:

a) Durch Einstrahlung von außen werde ein Wirts-Molekül *W* angeregt. Strahlungslos fällt die Anregungsenergie vom höheren auf den ersten Anregungsterm. Von hier aus kann das Molekül seine Energie verlieren entweder durch Aussenden von Fluoreszenzlicht, oder durch strahlungslosen Übergang auf ein Nachbarmolekül (Resonanzübergang). Das Nachbarmolekül hat die gleichen beiden Möglichkeiten;

so kann die Energie durch das Gitter wandern, wenn die Wahrscheinlichkeit des Resonanzüberganges groß ist gegenüber der der Ausstrahlung.

b) Auf diese Weise gelangt die Anregungsenergie auch einmal auf ein Gast-Molekül *G*. Von ihm sei — wie es der Erfahrung entspricht — angenommen, daß sein erster Anregungszustand tiefer liegt als der des Wirtes. Resonanz besteht dann also zwischen dem schwingungslosen ersten Anregungszustand des Wirts- und einem angeregten Schwingungszustand des Gast-Moleküls. Von dem aus kann die Energie nun wieder entweder durch Resonanz

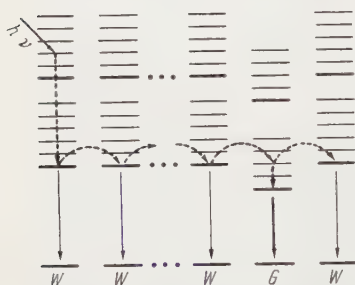


Fig. 1. Schema der Energiewanderung vom Wirt zum Gast im Termschema der Moleküle. Ausgezogene Pfeile bedeuten Ausstrahlung, gestrichelte Pfeile strahlungslose Übergänge. Dickere Pfeile bedeuten größere Übergangswahrscheinlichkeit.

weitergegeben werden an ein Nachbarmolekül, oder aber sie kann strahlungslos erniedrigt werden bis auf den schwingungslosen ersten Anregungszustand des Gast-Moleküls. Von dort aus ist eine Resonanz mit Nachbarmolekülen nicht mehr möglich, weil deren Anregungsterme höher liegen: nach der für das betreffende Molekül charakteristischen Verweilzeit wird die Energie als Fluoreszenzquant abgegeben.

Während also bei den Wirt-Molekülen Weitergabe der Energie durch Resonanz und Ausstrahlung in Konkurrenz stehen, sind es beim Gast-Molekül Weitergabe durch Resonanz und „Internal Conversion“. Nun weiß man aber seit langem aus der Unabhängigkeit der Fluoreszenzspektren von den Anregungsbedingungen, daß die Wahrscheinlichkeit der „Internal Conversion“ groß ist gegen die der Ausstrahlung. So wird es verständlich, daß die Fluoreszenzausbeute der Gast-Moleküle sehr viel größer ist als es ihrer Konzentration entspräche. Einfachheitshalber wird hier mit der Quantenausbeute 1 gerechnet, also von thermischen Energieverlusten aus dem untersten Anregungszustand abgesehen. Dies bedeutet im Prinzipiellen gar keinen, im Quantitativen einen angesichts der sonstigen Unsicherheiten vernachlässigbar kleinen Fehler, da die Quanten-

ausbeuten der einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffe im allgemeinen nicht viel kleiner als 1 sind (BOWEN, MIKIEWICZ und SMITH 1949).

Diese Überlegungen lassen sich zum Vergleich mit der Erfahrung quantitativ formulieren:

3. Im Mischkristall aus Wirt W und Gast G sei das Verhältnis

$$\frac{\text{Zahl der } G\text{-Moleküle}}{\text{Zahl der } W\text{-Moleküle}} = c.$$

d.h. jedes $1/c$ -te Molekül ist ein Gast. Wenn d der mittlere Abstand zweier Moleküle im Kristall ist, muß ein Lichtquant im Mittel den Weg

$$D = \frac{1}{2} \cdot d \cdot \frac{1}{c}$$

von einem W zu einem G zurücklegen.

Die Abklingdauer des Wirtes heiße τ_W , die des Gastes τ_G .

Ohne Vorhandensein von G -Molekülen würde die Fluoreszenz von W abklingen nach

$$W_t^* = W_0^* e^{-\alpha t} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{1}{\tau_W}. \quad (1a)$$

Der Energieübergang auf G bedingt ein verstärktes Abklingen der W -Fluoreszenz nach

$$W_t^* = W_0^* e^{-(\alpha+\beta)t}. \quad (1b)$$

Die Größe β mißt hierbei den Energieübergang auf G .

Wir müssen nun die Wahrscheinlichkeit für den Energieübergang auf ein Nachbarmolekül abzuschätzen versuchen. Es erscheint plausibel, daß diese dann am größten ist, wenn zwei benachbarte Moleküle oder Molekülteile einander am stärksten genähert sind, d.h. der Energieübergang findet mit der Frequenz der Molekülschwingungen statt.

Wir müssen dabei die Frage noch offen lassen, ob es sich hier — was wahrscheinlicher ist — um zwischenmolekulare oder um innermolekulare Schwingungen handelt. Die Grenzfrequenz der Gitterschwingungen im Naphthalinkristall erhält man aus der Kompressibilität zu etwa 10^{12} (bis 10^{13}) sec^{-1} (EUCKEN; auch WRIGHT 1953). Gitterschwingungen dieser Frequenz wurden auch schon unmittelbar gemessen (OBREIMOW und SHABALDAS 1943, PRICHOTKO 1948, auch KASHA und NAUMANN 1949). Nach diesen Messungen sind die hier interessierenden Gitterschwingungen auch bei 20°K noch angeregt; es ist also nicht zu erwarten, daß der Energieübergang einfriert, allenfalls ist bei sehr tiefen Temperaturen mit einer Verringerung der Übergangsrate zu rechnen. Ähnliche Frequenzen treten auch als Moleküleigenschwingungen auf. Auch diese sollten bei tiefen Temperaturen noch zumindest mit ihrer Nullpunktsenergie angeregt sein.

Die mit der zwischenmolekularen Energiewanderung konkurrierende strahlungslose innermolekulare Energieumwandlung verläuft mit etwa der gleichen Frequenz (KASHA 1950). Man darf erwarten, daß die innermolekularen Schwingungen mit den zwischenmolekularen gekoppelt sind, und es erscheint nicht ausgeschlossen, daß eine eingehendere Untersuchung der strahlungslosen innermolekularen Energieumwandlung zeigen wird, daß die Wahrscheinlichkeiten für beide Prozesse exakt gleich groß sind. Jedenfalls ist der Fehler sicher nicht groß, wenn wir — zur Vereinfachung der weiteren Rechnung — die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die auf ein *G*-Molekül gelangte Energie aus der weiteren Wanderung ausscheidet, zu $\frac{1}{2}$ ansetzen. Die Halbwertszeit für den Energieverlust durch Übergang auf *G* ist also die Zeit t_G , die die Energie im Mittel vom ersten *W*-Molekül zum ersten *G*-Molekül benötigt; aus dem mittleren Weg *D* und der Frequenz ν der Wärmeschwingungen errechnet sich diese zu

$$\frac{1}{\beta} = t_G \simeq \frac{1}{2\nu \cdot c}. \quad (2)$$

Das Verhältnis von Wirtsemission zu Gastemission beträgt dann (ungefähr)

$$\frac{W}{G} \simeq \frac{\alpha}{\beta} = \frac{1}{2\tau_W \cdot \nu \cdot c}. \quad (3)$$

Fig. 2 gibt hierfür ein Zahlenbeispiel, das etwa den Verhältnissen beim System Naphthalin—Anthracen entsprechen soll:

$$\nu = 10^{12} \text{ sec}^{-1}, \quad \tau_W = 10^{-8} \text{ sec} \quad \tau_G = 10^{-9} \text{ sec}, \quad \text{damit} \quad \frac{W}{G} = \frac{1}{10^4 \cdot c}.$$

Die Abklingdauer der Wirtemission im Mischkristall τ'_W errechnet sich zu

$$\tau'_W \simeq \frac{1}{\alpha + \beta} = \frac{\tau_W}{1 + 2\tau_W \cdot \nu \cdot c}. \quad (4)$$

Die Abklingdauer des Gastes setzt sich zusammen aus der mittleren Zeit bis zur Anregung des Gastes (t_G) und seiner eigenen Abklingdauer τ_G , sie beträgt also

$$\tau'_G \simeq t_G + \tau_G = \frac{1}{2\nu \cdot c} + \tau_G = \frac{1 + 2\tau_G \cdot \nu \cdot c}{2\nu \cdot c}. \quad (5)$$

Die so definierte Größe τ'_G mißt die Dauer eines nicht mehr rein exponentiell verlaufenden zusammengesetzten Prozesses und ist deshalb keine Abklingdauer im eigentlichen Sinne. Fig. 3 gibt wieder ein ungefähre auf das System Naphthalin—Anthracen zutreffendes Zahlenbeispiel.

4. Die Ergebnisse aus 3. stimmen mit fremden (BOWEN, MIKIEWICZ und SMITH) und eigenen Messungen (über die nach ihrem Abschluß berichtet wird) so gut überein, wie es angesichts der in der Rechnung enthaltenen Abschätzungen und der Meßgenauigkeit zu erwarten ist.

Damit der hier behandelte Energieübergang stattfinden kann, müssen demnach die folgenden Bedingungen erfüllt sein:

a) Der erste Anregungszustand des Gast-Moleküls muß tiefer liegen als der des Wirtes; es muß also das Fluoreszenzspektrum des Wirtes wenigstens teilweise auf das Absorptionsspektrum des Gastes fallen — obwohl es sich nach dem hier vorgeschlagenen Wanderungsmechanismus für die Energie nicht um eine Emission und Absorption von Licht handelt.

b) Die Abklingdauer der Fluoreszenz des Wirtes muß groß sein gegenüber der Dauer einer Wärmeschwingung. Deshalb entsprechen auch die beobachteten Fluoreszenzspektren dem thermischen Gleichgewicht.

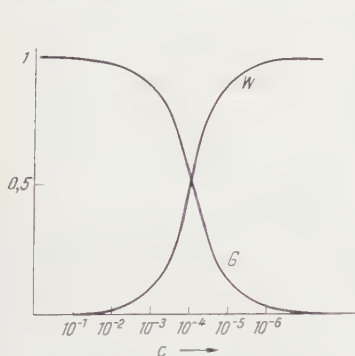


Fig. 2. Ausbeute (in willkürlichem Maßstab) von Wirt- und Gastemission als Funktion der Konzentration c von G in W , nach Gl. (3). (Die benutzten Zahlenwerte treffen ungefähr auf das System Anthracen—Naphthalin zu.)

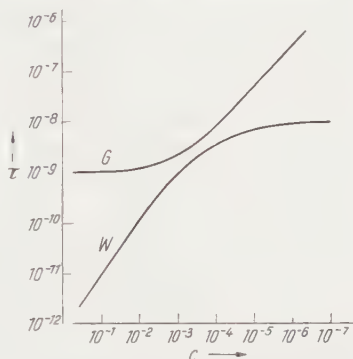


Fig. 3. Abklingdauer von Wirt und Gast als Funktion der Konzentration, berechnet nach Gl. (4) und (5). Zahlen etwa für das System Anthracen—Naphthalin.

Durch Einbau in einen Wirtskristall kann man, wie Fig. 3 zeigt, die Abklingdauer von Wirt und Gast stark ändern. Dies ist zwar von einigem praktischem Interesse, da gerade Anthracen sich gut eignet zur Registrierung von γ -Quanten oder anderen Strahlungen; doch zeigt Fig. 2, daß mit einer Verringerung der Abklingdauer, wie sie etwa für Koinzidenzmessungen wünschenswert ist, eine starke Abnahme der Intensität verbunden ist, die im allgemeinen wohl nicht in Kauf genommen werden kann.

5. Die hier vorgeschlagene Erklärung für den Mechanismus der Energiewanderung in organischen Mischkristallen läßt einige interessante Fragen über das Verhalten angeregter Moleküle offen. Wir dürfen wohl annehmen, daß auch ohne Vorhandensein eines Gastes Lichtenergie zwischen dem Zeitpunkt der Absorption und der Emission sich nicht in ein und demselben Molekül aufhält, vielmehr findet, wenigstens in Kristallen, ein dauerndes Wandern der Energie statt. Beobachtungen über die Wellenlängenabhängigkeit der Fluoreszenz bei UV-Bestrahlung

oder über die Fluoreszenzeigenschaften von Lösungen bei Röntgenbestrahlung (FURST und KALLMANN 1950, 1954) deuten darauf hin, daß auch in flüssigen Lösungen die Energie wandert; jedoch erfolgt hier der Energieübergang beim Stoß, nicht bei Schwingungen wie im Kristall.

Leider ist noch nicht bekannt, wie die Gast-Moleküle in den Wirtkristall eingebaut werden. Bei der hier behandelten Stoffgruppe, den aromatischen Kohlenwasserstoffen, liegt die Annahme nahe, daß die Gast-Moleküle regulär in den Wirtkristall eingebaut werden, daß es sich also um echte Mischkristalle handelt (s. jedoch 6.). Man kann dann daran denken, die von der Parallelität nicht allzusehr abweichende gegenseitige Lage der Moleküle im Kristall für den besonders wirksamen Energietransport verantwortlich zu machen; dann ist auch verständlich, warum er in Lösung weniger leicht stattfindet. Doch begegnet hier gleich eine neue Schwierigkeit: Zwar kennen wir die Lage der Übergangsmomente in den Polyacenen noch nicht zweifelsfrei, doch darf als sicher gelten, daß die Übergangsmomente der Emission von Anthracen und Naphthalin zwar beide in der Molekülebene, der eine jedoch in der langen Achse, der anderen parallel der kurzen Achse polarisiert sind (SPONER und NORDHEIM 1950). (Näheres hierzu und Übersicht über die umfangreiche Literatur demnächst in einer ausführlichen Untersuchung der Emissions- und Absorptionsspektren des Naphthalins.) Es erscheint nun schwer verständlich, wie ein Energieübergang zwischen zwei senkrecht zueinander polarisierten Dipolen möglich sein soll. Doch begegnet dieselbe Schwierigkeit beim Phänomen des strahlungslosen innermolekularen Energieüberganges zwischen zwei zueinander senkrecht polarisierten Übergängen im selben Molekül (SCHEIBE 1954). Hier sind weitere Untersuchungen erforderlich.

6. Schließlich soll noch auf die spektrale Intensitätsverteilung in den Spektren der Komponenten organischer Mischkristalle eingegangen werden. Sie sind charakterisiert durch die folgenden Eigenschaften:

- a) Das Spektrum des Wirtes bleibt praktisch ungeändert.
- b) Das Spektrum des Gastes entspricht weitgehend dem des Moleküls in Lösung; der Mischkristallcharakter (s. in 5.) geht also nicht so weit, und der Einbau ins fremde Gitter erfolgt nicht so vollkommen, als daß das Kristallspektrum emittiert würde. Dies legt nahe, nicht von (echten) Mischkristallen, sondern von kristallinen Lösungen zu sprechen.
- c) Bei stärker polarisierbaren Molekülen wird auch Konzentrationslöschung beobachtet: dann treffen die Rechnungen in 3. natürlich nicht mehr zu.

Zur Erläuterung dienen die Fig. 4—7.

Die Fig. 4 zeigt das Emissionsspektrum des Anthracens, bei Tieftemperatur als Kristall und in alkoholischer Lösung. Das Kristallspek-

trum ist gegenüber dem Lösungsspektrum spektral verschoben um etwa 125 Å nach Rot. Verschiebungen derselben Größenordnung treten auf

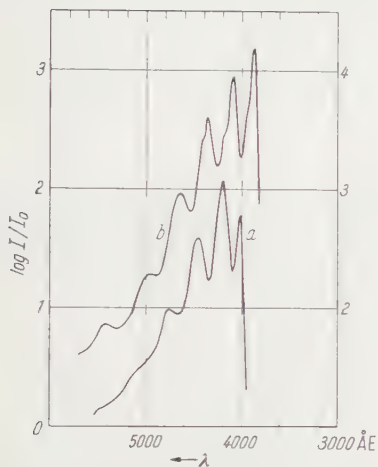


Fig. 4a u. b. Fluoreszenzspektrum von Anthracen bei Tieftemperatur (flüssiger Sauerstoff). a Kristallisiert; b gelöst in Äthanol, etwa 10^{-4} mol, glasartig erstarrt. Rechte Ordinate gilt für a, linke für b.

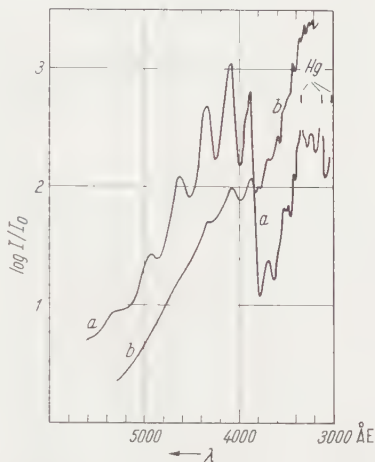


Fig. 5a u. b. Fluoreszenzspektrum von Naphthalin, kristallisiert, Tieftemperatur. a Mit etwa $5 \cdot 10^{-4}$ Teilen Anthracen; b nach 6maligem Umkristallisieren. Der Anthracengehalt beträgt jetzt weniger als 10^{-5} .

beim Einbau von Anthracen in Naphthalin (Fig. 5 und 6).

Die Rotverschiebung beträgt:

für Anthracen, kristallisiert, Tieftemperatur, gegen Anthracen, Lösung, TT: 125 Å,

für Anthracen, kristallisiert, TT, gegen Anthracen in Naphthalin, kristallisiert, TT: 120 Å,

für Anthracen, kristallisiert, TT, gegen Anthracen in 2,3-Dimethyl-Naphthalin, kristallisiert, TT: 120 Å,

für Anthracen, kristallisiert, TT, gegen Anthracen in 2,3,6-Trimethyl-Naphthalin, kristallisiert, TT: 120 Å,

für Anthracen, kristallisiert, TT, gegen Anthracen in 2,6-Dimethyl-Naphthalin, kristallisiert, TT: 60 Å (sämtlich \pm etwa 20 Å).

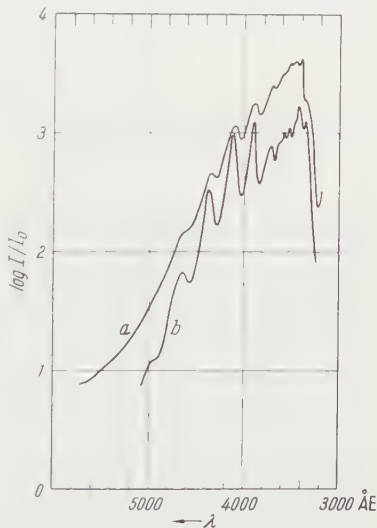


Fig. 6a u. b. Fluoreszenzspektrum des 2,3,6-Trimethyl-Naphthalins mit etwa $2,5 \cdot 10^{-6}$ Teilen Anthracen, kristallisiert. a Zimmertemperatur; b Tieftemperatur.

Die Fig. 7 zeigt schließlich noch am System Naphthalin—Tetracen eine Konzentrationslöschung. Reines Tetracen fluoresziert als Kristall ja bekanntlich gar nicht. 10^{-4} Teile Tetracen in Naphthalin ergeben das normale Lösungsspektrum des Tetracens neben der Fluoreszenz des Naphthalins. 10^{-2} Teile Tetracen dagegen zeigen ein stark verbreitetes, geschwächtes und ins Langwellige verschobenes Spektrum; das Naphthalinspektrum ist fast völlig gelöscht.

Zum experimentellen Teil: Die Reinigung des Naphthalins und seiner Derivate von Anthracen erfolgte durch Chromatographieren, durch Umkristallisieren und durch Zonenschmelzen (WOLF und DEUTSCH 1954).

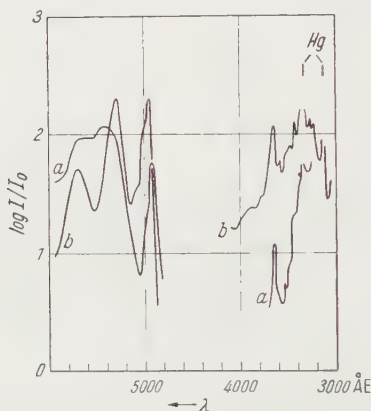


Fig. 7 a u. b. Fluoreszenzspektrum von Naphthalin mit Tetracen, kristallisiert, Tieftemperatur. a 10^{-2} Teile Tetracen; b 10^{-4} Teile Tetracen.

Über die Aufnahme der Spektren wird in einer ausführlichen Arbeit gesondert berichtet werden. Hier nur das wichtigste: Messung bei Zimmertemperatur oder bei Temperatur der flüssigen Luft, Anregung mit Hg-Höchstdrucklampe Osram HBO 200, Filterung durch Bäckström-Filter und Schott UG 11, unterhalb 3500 Å ist den Fluoreszenzspektren deshalb Hg-Licht überlagert, besonders die verbreiterten Linien um 3341, 3125 und 3030. Messung im Quarzspektrographen mit Photoelektronen-Vervielfacher. Auf hohes Auflösungsvermögen wurde bei diesen Messungen kein Wert gelegt, die Feinstruktur des Naphthalinspektrums ist deshalb nur angedeutet. Die Fluoreszenzintensitäten sind in willkürlichen Einheiten gemessen; die Intensitäten verschiedener Figuren sind untereinander nicht in ihrer absoluten Höhe vergleichbar, doch ist der Intensitätsmaßstab überall derselbe.

Herrn Professor G. SCHEIBE, der mich auf das zunächst überraschende Fluoreszenzverhalten organischer Mischkristalle aufmerksam machte, bin

ich dafür, und für klärende Diskussionen, sehr dankbar. Zu großem Dank bin ich ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft verpflichtet, die durch ein Forschungsstipendium und eine Sachbeihilfe die Untersuchungen ermöglichte.

Herr H. P. DEUTSCH leistete mir wertvolle Hilfe bei den Messungen.

Literatur.

BOWEN, E. J., E. MIKIEWICZ and F. W. SMITH: Proc. Phys. Soc. Lond. A **62**, 26 (1949). — EUCKEN, A.: Lehrbuch der Chemischen Physik, 2. Aufl., Bd. II/2, S. 661 ff. Leipzig 1944. — FRANCK, J., and R. LIVINGSTON: Rev. Mod. Phys. **21**, 505 (1949). — FURST, M., and H. KALLMANN: Phys. Rev. **94**, 503 (1954). — KALLMANN, H., and M. FURST: Phys. Rev. **79**, 857 (1950). — KASHA, M.: Disc. Faraday Soc. **9**, 14 (1950). — KASHA, M., and R. V. NAUMAN: J. Chem. Phys. **17**, 516 (1949). — OBREIMOV, I. V., i C. G. SHABALDAS: J. Phys. USSR. **7**, 168 (1943). — PRIKHOTJKO, A. F.: Nat. Acad. Sci. USSR., Reihe Phys. **12**, 499 (1948). — SCHEIBE, G.: Z. Elektrochem. **52**, 283 (1948). — Z. Naturforsch. **9b**, 85 (1954). — SPONER, H., and G. NORDHEIM: Disc. Faraday Soc. **9**, 19 (1950). — WINTERSTEIN, A., K. SCHOEN u. H. VETTER: Naturwiss. **22**, 237 (1934). — Auch R. SCHÄFF, Diplomarbeit T.H. München 1942. — WOLF, H. C., u. H. P. DEUTSCH: Naturwiss. **41**, 425 (1954). — WRIGHT, G. T.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **66**, 777 (1953).

München, Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Der Einfluß von Gitterstörungen auf die ultraviolette Eigenabsorption von Kaliumjodid.

Von

FRED FISCHER.

Mit 8 Figuren im Text.

(Eingegangen am 8. Juli 1954.)

Der Absorptionsverlauf für KJ-Schichten wird gemessen, die durch Kondensation bei verschiedenen Temperaturen erzeugt und bis zu verschiedenen Temperaturen getempert werden. Die schmale 1. und 2. Bande der ultravioletten Eigenabsorption werden durch die erzeugten Störungen weitgehend verändert. Die Störung kann durch Einbau von KF, das mit KJ nicht Mischkristall bildet, so weit getrieben werden, daß normal absorbierende Ionenpaare kaum noch auftreten. Die Auswertung der Absorptionskurven bietet die Möglichkeit, einen Betrag „Störenergie“ für den Ort des Elementaraktes der Lichtabsorption jeweils anzugeben. Man findet ein „Spektrum“ verschiedener Störungen. Es hängt ab von der Kondensationstemperatur, den Bedingungen des Temperns, von der Schichtdicke und von Fremdbausteinen. Auch durch Einstrahlung kann die Verteilung geändert werden. Durch langes Tempern von Schichten, die bei tiefer Temperatur entstanden sind, können so scharfe Absorptionsbanden in Alkalihalogeniden erreicht werden, wie sie bisher nicht bekannt waren. Die hier zum ersten Male im Spektrum der Eigenabsorption¹ durch Störungen verursachten Änderungen sind zur Charakterisierung der Störenergie besser geeignet, als die Veränderung der bisher benutzten physikalischen Eigenschaften.

§ 1. Einleitung.

Durch mechanische und thermische Beanspruchung fester Körper treten in Gittern Störungen verschiedener Art gleichzeitig auf. Schon in geringer Konzentration haben fehlgeordnete Bausteine einen erheblichen Einfluß auf viele physikalische Eigenschaften. Besonders die Metalle sind in dieser Hinsicht in vielen Arbeiten untersucht worden. Leider sind manche der beobachteten Größen, etwa der elektrische Widerstand oder mechanische Eigenschaften nur zum *Nachweis* der Störungen geeignet. Sie können aber kaum Auskunft über die Verteilung auf ihre verschiedenen Arten geben.

Über die mit den fehlgeordneten Bausteinen verbundenen Energieänderungen im Gitter müßte man einiges erfahren können, wenn sich direkt ein Einfluß auf die optischen Eigenfrequenzen des Gitters fest-

¹ Eine Mitteilung von wesentlichen Meßresultaten erfolgte bereits auf der Physikertagung in Innsbruck 1953 durch Herrn Professor HILSCH (Physik. Verh. 1953, 132).

stellen ließe. Versuche dazu sind kaum bekannt. Dies liegt sicher daran, daß im allgemeinen die erreichte Konzentration der Fehlstellen zu klein ist, um eine Änderung der fundamentalen optischen Absorption, zu der jeder Gitterbaustein beiträgt, zu erkennen. Nun läßt sich heute ein sehr hoher Anteil Störungen im Gitter erzeugen, wenn man nach BUCKEL und HILSCH die „abschreckende Kondensation“ bei tiefer Temperatur verwendet. In verschiedenen Arbeiten¹ ist die Wirkung auf den elektrischen Widerstand, die Supraleitung, sowie auf Röntgen- und Elektroneninterferenzen für Metalle gezeigt worden. Zur Untersuchung der starken optischen Absorption im Grundgitter sind die auf diese Weise leicht herstellbaren dünnen Schichten geradezu notwendig und besonders geeignet.

Deshalb soll versucht werden, ob eine Änderung von Eigenabsorptionsfrequenzen bei Gegenwart von so erzeugten Störungen zu deren Aufklärung beitragen kann. In dieser ersten Arbeit werden dafür keine metallischen Schichten verwendet, weil sie im allgemeinen in allen Spektralgebieten absorbieren und wenig ausgesprochene Selektivitäten zeigen. Nichtmetallische Stoffe, besonders heteropolare Salze besitzen dagegen häufig im Ultravioletten und Ultraroten scharfe Absorptionsfrequenzen, deren Änderung besser feststellbar sein muß. Am besten bekannt und gedeutet sind die Banden der Alkalihalogenide². Wir entscheiden uns deshalb hier für die Untersuchung der langwelligsten Banden der Eigenabsorption des Kaliumjodid im Ultravioletten. Sie liegen für diese Substanz im noch gut zugänglichen Bereich von 180 bis 270 m μ .

Die erste Bande des KJ ($\lambda_{\text{max}} = 212 \text{ m}\mu$, Halbwertsbreite 0,1 eV bei $T = 20^\circ \text{ K}$)³ wird in korpuskularer Deutung einem Elektronenübergang vom J^- zum benachbarten K^+ -Ion zugeschrieben. In der Energiebilanz zu diesem Übergang erscheint als ein wesentliches Glied $\text{const} \cdot e^2/r$. Die Konstante enthält den MADELUNG-Faktor M . Jedem Ion in gestörter Gitterlage wird ein eigener MADELUNG-Faktor zuzuschreiben sein. Für ihn ist besonders die nächste Umgebung des betreffenden Ions maßgebend, da sich die Anteile der Ionen entgegengesetzten Vorzeichens in größerer Entfernung schnell kompensieren. Eine mit der Fehlordnung verbundene Änderung der Ionenabstände r muß ebenfalls direkt zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz solcher Ionen führen.

¹ BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **132**, 420 (1952). — BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 109 (1954). — RÜHL, W.: Z. Physik **138**, 121 (1954). — BUCKEL, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954).

² HILSCH, R., u. R. W. POHL: Z. Physik **59**, 812 (1930). — SCHNEIDER, E. G., u. H. M. O'BRYAN: Phys. Rev. **51**, 293 (1937). — HIPPEL, A. V.: Z. Physik **101**, 680 (1936), u. a.

³ FESEFELDT, H.: Z. Physik **64**, 623 (1930).

Das Ziel dieser Arbeit soll sein, die Veränderung der Banden des KJ in Abhängigkeit verschiedener Parameter, wie Kondensationstemperatur, Schichtdicke, Fremdzusätze u. a. zu untersuchen und zu deuten. Die Wahl der Fremdzusätze muß dabei der Einschränkung unterliegen, daß sie nicht selbst in diesem Spektralbereich mit ihren Elektronen zur Absorption beitragen.

§ 2. Experimentelles zur Herstellung der Salzsichten und zur Untersuchung ihrer Eigenabsorption.

Für die Erzeugung der Salzsichten wird eine der im hiesigen Institut gebräuchlichen Kälteapparaturen benutzt¹. Sie erlaubt das Kondensieren auf eine kristalline Quarzunterlage, deren Temperatur zwischen 9° K und 100° C einstellbar ist. In Anbetracht der häufigen Forderung, Schichten mit definierten Fremdzusätzen zu erzeugen, haben wir eine Vorrichtung entwickelt, die es ermöglicht, Salzgemische und Legierungen aus einem einzigen Ofen zu verdampfen, ohne daß dabei eine Entmischung eintritt. Sie soll an anderer Stelle im einzelnen beschrieben werden. Das Prinzip sei hier kurz mitgeteilt. Es werden so kleine Körner nacheinander vollständig verdampft, daß jedes von ihnen nur ein bis zwei Atomlagen zum Aufbau der Schicht beiträgt. Dann ist es belanglos, ob die im einzelnen Korn enthaltenen Komponenten fraktioniert verdampfen. Die zu Kugeln geschmolzenen Körner sind in Größen zwischen 0,4 und 0,6 mm Durchmesser ausgesiebt. Sie rollen nach magnetischer Auslösung einzeln in eine V-förmig gebogene, glühende Wanne aus Wolframblech. So hat man es in der Hand, Schichten gewünschter Dicke herzustellen. Durch vorheriges Ausheizen kann der abgeblendete Ofen von adsorbierten Gasen befreit werden. Dann ist der Druck in der Apparatur während des Verdampfens stets kleiner als 10^{-6} mm Hg.

Zur Herstellung der Salzkugeln wird KJ mit dem entsprechenden Zusatz im Mörser fein gepulvert, innig vermischt und zu etwa 0,5 mm starken Platten gepreßt. Mit Hilfe von Sieben gelingt es, aus den zerhackten Platten Körner zwischen 0,4 und 0,6 mm Durchmesser zu gewinnen. Diese läßt man durch ein 1 m langes, auf 900° C geheiztes Quarzrohr fallen. Die Temperatur wird so eingestellt, daß die Körner kurz vor dem Verlassen des Rohres eben geschmolzen sind. Auf einem weiteren Fallweg von 1 m erstarren sie zu Kugeln und werden in einem Reagenzglas aufgefangen. Um bei den hohen Temperaturen eine Zersetzung des KJ an der Luft zu vermeiden, ist das Quarzrohr von Reinstickstoff bzw. CO₂ durchströmt. Zusätze von hygroskopischen Stoffen bilden eine gewisse Erschwerung. Nach dem Austreiben von Feuchtigkeit durch Erwärmen muß die Substanz stets so warm bleiben, daß sie aus

¹ KAISER, R.: Z. Physik **132**, 482 (1952).

der Luft kein Wasser wieder aufnehmen kann. Die fertigen Kugeln werden im Vakuumexsikkator aufbewahrt.

Zur Absorptionsmessung dient ein Quarz-Doppelmonochromator mit den üblichen Hilfsmitteln. Eine große Zahl von Funkenlinien ermöglicht es, auch etwaige Feinheiten in der Form der Banden ausmessen zu können. Statt der Einfadenelektrometer werden Meßverstärker der Firma Friesecke und Hoepfner für die Photoströme verwendet. So kann eine Schwächung der Lichtintensität auf 1% noch gut erfaßt werden. Die Aufnahme einer Absorptionskurve dauert rund eine Stunde.

Für die Ausführung der Differenzmessung muß die Quarzplatte so verschiebbar sein, daß eine unbedampfte und bedampfte Fläche abwechselnd im Strahlengang stehen kann. Das ist früher durch Verschieben des ganzen Kältetopfes geschehen. Jetzt läßt sich der Objektträger durch Drehbewegung von außen verschieben. Der untere Teil des Kühltopfes ist nebenstehend in Fig. 1 im Schnitt wiedergegeben.

Am Boden des inneren Wasserstoffbehälters (H_2) ist ein Z-förmiger Rahmen (R) aufgeschraubt. In zwei horizontalen Schienen (S) gleitet ein Schlitten mit dem Schichtträger aus kristallinem Quarz (Q). Zwecks guten Wärmekontaktes ist dieser aufgelötet, wozu vorher in seine aufgerauhten Ränder Leitsilber bei 500°C eingesintert ist. Die Wärmeübertragung zwischen festem Rahmen und Schlitten erfolgt seitlich mittels eines flexiblen Silberbandes aus 100 Folien von $10\ \mu$ Dicke. Seine Enden sind an den beiden Laschen (L) angeschraubt. Dadurch läßt sich die Quarzplatte leicht im Strahlengang (St) verschieben. Dies geschieht über die Gabel (G), in die ein Zapfen des Schlittens eingreift. Sie ist am Rahmen um die vertikale Achse des Kühltopfes drehbar gelagert. Aus Gründen der Wärmeisolierung besteht die nur teilweise eingezeichnete Drehachse aus einem dünnwandigen Kontrazitrohr (K). Es befindet sich an seinem unteren Ende auch mit einem Silberband in thermischem Kontakt mit dem kalten Schutzschild (Sch), damit von außen zugeleitete Wärme abgefangen wird. Die Richtung des Dampfstrahls (D) ist durch einen Pfeil markiert. Den Rahmen bedeckt eine auswechselbare, dünnwandige Blende dicht vor der Quarzplatte (Q) und schützt diese bis auf einen 4 mm breiten Spalt vor dem Bedampfen.

Die Vorteile dieser Anordnung gegenüber früheren (z. B. bei R. KAISER¹) sind folgende: Es gelingt in einem Arbeitsgang bis zu drei

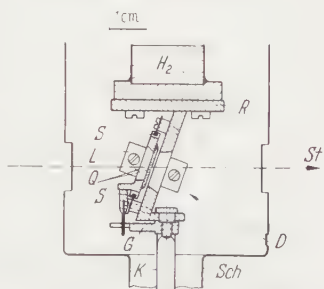


Fig. 1. Verschiebbarer Schichtträger im Innern des Kühltopfes. (Beschreibung im Text.)

¹ I. c.

Schichten nebeneinander zu untersuchen. Die feste Montage des Kältepotfes auf der optischen Bank erlaubt eine unverändert gute Justierung. Die Blende ermöglicht die Teilbedampfung der Quarzplatte und hält bei der optischen Messung Streulicht fern. So kann im Fall undurchlässiger Schichten keine meßbare Durchlässigkeit vorgetäuscht werden.

Die folgenden Diagramme enthalten die durch die Salzschrift hervorgerufene „Lichtschwächung“ $\log I_0/I$ als Funktion der Photonenenergie.

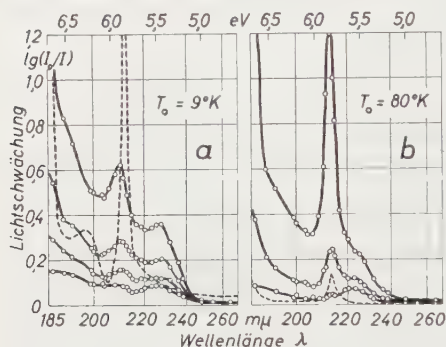


Fig. 2 a u. b. Reines KJ bei T_0 kondensiert und gemessen. Schichtdicke als Parameter. Gestrichelte Kurven nach Tempern bei 100°C wieder bei T_0 gemessen. a) $T_0 = 9^\circ\text{K}$. Schichtdicken etwa 30, 70, 150, 300 Å. Gestrichelte Kurve gehört zur dicksten Schicht. b) $T_0 = 80^\circ\text{K}$. Schichtdicken etwa 20, 70, 300 Å. Gestrichelte Kurve gehört zur dünnsten Schicht.

Diese Bezeichnung wird gewählt, weil neben der eigentlichen Absorption noch Streuung und veränderte Reflexion enthalten sind.

Die Dicke der KJ-Schichten läßt sich nach G. BAUER¹ aus der Lichtschwächung berechnen. Hier wird noch zur Kontrolle durch Wägung einer Aufangfläche aus Glimmer die Schichtdicke aus der Massenbelegung unter Benutzung der normalen Dichte bestimmt. Bei gegebener Geometrie wird z. B. durch Verdampfen von 367 Kugeln KJ auf gekühlter

Unterlage eine Schichtdicke von etwa $350\text{ m}\mu$ erhalten. Das bedeutet pro Kugel im Mittel rund 40 Å , womit die Voraussetzung homogenen Schichtaufbaus gegeben ist.

§ 3. Einfluß der Schichtdicke bei reinem KJ.

Fig. 2a und b zeigen eine Reihe von Absorptionskurven mit verschiedenen Schichtdicken. In Fig. 2a wird KJ bei $T_0 = 9^\circ\text{K}$ kondensiert (3, 7, 15, 30 Kugeln) und gemessen. Entsprechendes gilt für Fig. 2b mit $T_0 = 80^\circ\text{K}$ (2, 7, 30 Kugeln). Anschließend wird jede Schicht bei 100°C 15 min lang getempert und zum Vergleich wieder bei der Kondensationstemperatur gemessen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist davon nur je eine Kurve gestrichelt eingezeichnet. In a gehört sie zur dicksten, in b zur dünnsten Schicht. Die nicht wiedergegebenen Kurven haben im wesentlichen gleiche Form.

Der Vergleich der gestrichelten Banden von getemperten Schichten mit ihrem Verlauf vor dem Tempern zeigt sehr eindringlich eine tiefgreifende Veränderung in ihrem Aufbau. An Stelle der sehr schmalen

¹ BAUER, G.: Ann. Physik **19**, 434 (1934).

ersten Bande des KJ, deren Maximum in Fig. 2a bis zu dem Wert 1,9 reicht, erscheinen zwei stark verbreiterte Banden in verschobener Lage. Auch die zweite Bande des normalen KJ, deren Maximum bei diesen tiefen Temperaturen unterhalb $185\text{ m}\mu$ liegt, ist in ähnlicher Weise verbreitert.

Man erkennt in Fig. 2b, wie sich mit abnehmender Schichtdicke eine langwellige Absorptionsbande bei etwa $223\text{ m}\mu$ herausschält. In der dünnsten Schicht, deren Dicke bei homogener Belegung etwa das Vierfache der Gitterkonstante betragen würde, ist von der normalen Absorption bei $214\text{ m}\mu$ nur noch eine Andeutung vorhanden. Nach dem Tempern verschwindet die langwellige Absorption vollständig und die bekannte schmale Bande des KJ erscheint¹.

In noch verstärktem Maße erhält man ein abweichendes Absorptionsverhalten, wenn man statt 80 K als Kondensationstemperatur 9 K wählt. Jetzt erscheint das Maximum der langwelligen Absorption bei $228\text{ m}\mu$. Das Maximum bei $210\text{ m}\mu$ liegt deutlich kurzwelliger als die getemperte, gestrichelte Bande. Mit wachsender Schichtdicke überwiegt auch hier die kurzwellige Absorption mehr und mehr. Nur wird ein Zustand der Sättigung, bei der keine wesentliche Änderung in der Form des Spektrums mehr auftritt, erst bei größeren, für die Messung nicht mehr zugänglichen Dicken erreicht.

Auch nach dem Tempern wird eine Abhängigkeit der ersten Bande des KJ von der Dicke der Schicht beobachtet. Die Messungen in Fig. 3 sind bei 80° K ausgeführt und wegen der Schmalheit der Bande in stark gedehntem λ -Maßstab dargestellt. Hier erkennt man einwandfrei die stetige Verschiebung des Maximums zu kürzeren Wellen mit abnehmender Massenbelegung. Gegenüber einer normalen Bandenlage von $214\text{ m}\mu$ für dickere Schichten besitzt die dünnste hier gemessene ihr Maximum bei $213\text{ m}\mu$. Sie würde bei homogener Bedeckung eine Dicke von der drei- bis vierfachen Gitterkonstante besitzen. Diese Angabe soll nur ein Maß für die Massenbelegung der Quarzplatte sein. Denn die Annahme homogener Belegung trifft wohl im Großen zu, jedoch nicht notwendig innerhalb kleiner Bereiche.

§ 4. Abhängigkeit der Absorption des reinen KJ von der Kondensationstemperatur T_0 .

Im vorigen Paragraphen hat sich eine Abhängigkeit der Absorptionsspektren von der Schichtdicke ergeben. In den folgenden Messungen

¹ Diese Resultate sind nicht auf das KJ beschränkt. Ganz analoge Veränderungen in der Grundgitterabsorption werden auch am RbJ gefunden.

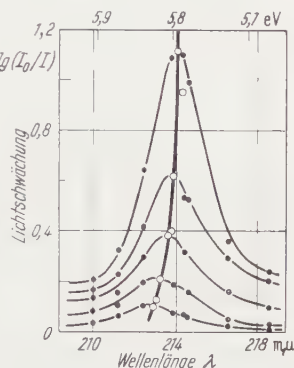


Fig. 3. Abhängigkeit des Maximums der 1. Bande des KJ von der Dicke getempertter Schichten.

wird einheitlich eine konstante Dicke von 300 Å benutzt und der Einfluß der Kondensationstemperatur T_0 näher untersucht. Nach Erzeugung bei T_0 wird jede Schicht bei der gleichen tiefen Temperatur von 20° K gemessen. Erst dadurch ist ein Vergleich der Kurven miteinander möglich. Denn so gelingt es, den Einfluß der vorliegenden Störungen abzutrennen von demjenigen, den die Temperatur auch bei ungestörten Kristallen auf Bandenlage und -breite hervorruft¹. Man hat bei der Meßtemperatur von 20° K schon den Grenzfall geringster Halbwertsbreite der KJ-Banden erreicht und kann deshalb durch Störungen hervorgerufene Änderungen am besten erkennen. Die bei der höheren Kondensationstemperatur T_0 erzeugten Schichten werden einheitlich erst nach einer Wartezeit von 15 min zum Messen der Absorption auf 20° K abgekühlt. Damit wird erreicht, daß noch nach der Kondensation stattfindende Umlagerungen in der Schicht innerhalb der Meßdauer ohne Einfluß sind.

Für die Herstellung der konstanten Schichtdicke werden in jedem Fall 30 Kugeln verdampft. Die durch Schwankungen in der Kugelgröße verbleibenden Dickenunterschiede von höchstens 10% sind herauskorrigiert. Die Verdampfungszeit beträgt einheitlich 30 sec. Die während dieser Zeit kondensierenden Restgase fallen nicht ins Gewicht. Denn das mit flüssigem N₂ bzw. H₂ gekühlte Schutzschild (*Sch* in Fig. 1) schirmt den Auffänger bis auf kleine Öffnungen nach außen ab.

Die ausgezogenen Kurven in Fig. 4a sind bei 20° K nach der Kondensation bei der angegebenen Temperatur gemessen worden. Nur für 9 und 20° K sind Kondensations- und Meßtemperatur gleich. Der Gang der Kurven mit der Kondensationstemperatur ist sehr übersichtlich. Die bei tiefer Temperatur aufgedampften Schichten zeigen die beiden schon aus Fig. 2 bekannten Störbanden statt der einzigen ersten Bande der UV-Eigenabsorption. Mit steigendem T_0 wandelt sich die gestörte Absorption stetig in diese um. Bei Zimmertemperatur und darüber erhält man den von früheren Arbeiten bekannten Verlauf. Die langwellige Bande ist noch bis $T_0 = 170^\circ$ K zu erkennen. Für jedes T_0 erhält man nach Aufwärmen und Tempern der Schicht bei Zimmertemperatur und nach abermaliger Abkühlung zur Meßtemperatur 20° K nur noch die scharfe Bande der Eigenabsorption. Das heißt, die durch die Kondensation hervorgerufenen Störungen können durch einmaliges Tempern weitgehend zum Verschwinden gebracht werden. Es bleiben nur geringfügige Verschiedenheiten, die noch von der gewählten Kondensationstemperatur abhängen. In jede Figur ist zum Vergleich eine Kurve punktiert eingetragen. Sie ist durch 15stündiges Tempern bei Zimmertemperatur an einer bei 20° K kondensierten Schicht nach Wiederabkühlen auf 20° K gemessen worden. Diese Tempermethode liefert

¹ FESEFELDT, H.: l. c.

für alle unter 100°K erzeugten Schichten besonders scharfe und gut reproduzierbare Banden¹.

In Fig. 4a für 9°K ist noch ein strichpunktierter Kurvenast eingezeichnet. Er ist 2 Std nach der Kondensation gemessen worden und zeigt an, daß bei diesem hohen Störgrad doch noch wesentliche Umlagerungen in der Schicht nach der Herstellung stattfinden. Für alle anderen T_0 sind diese innerhalb derselben Zeit unwesentlich. Für $T_0 = 80^{\circ}\text{K}$ ist noch der Versuch gemacht, eine Änderung nach 20 Std Wartezeit nachzuweisen. Sie ist ebenfalls durch eine strichpunktierte Kurve dargestellt und nur gering.

§ 5. Wirkung von gitterstörenden Zusätzen.

In verschiedenen Arbeiten des Institutes ist an *Metallschichten* mit Fremdzusatz eine besonders starke Gitterunordnung beobachtet worden. Mit steigender Konzentration des Zusatzes läßt sie sich außerdem bis zu höheren Temperaturen stabilisieren. Die Unordnung geht so weit, daß etwa im Fall Zinn mit Kupferzusatz nur noch ein „feinkristalliner“ flüssigkeitsähnlicher Zustand möglich ist. Wir möchten versuchen, noch verstärkte Störungen auch in Alkalihalogeniden durch Zusätze herbeizuführen und diese mit der optischen Absorptionsmessung festzustellen. Für die Wahl des Zusatzes ist es ebenso wie bei Metallen maßgebend, daß keine Mischkristallbildung mit dem Grundgitter eintritt. In unserem Fall sollen die zusätzlichen Bausteine außerdem keine eigenen Elektronenübergänge in dem benutzten Spektralbereich zeigen. Für KJ erfüllt ein Zusatz von KF diese Bedingungen. Es absorbiert selbst erst im Vakuum-UV (1. Bande bei $126\text{ m}\mu$). Damit wird nur ein Fremdion ersetzt, so daß auch chemische Umsetzungen ausgeschlossen sind.

Die Fig. 4b—d enthalten Absorptionsmessungen an KJ mit drei verschiedenen Zusätzen von 5,10 und 20 Mol-% KF. Für jede Schicht sind wieder 30 Kugeln verdampft. Die Herstellung der KF enthaltenden KJ-Kugeln ist im experimentellen Teil beschrieben. Im übrigen gelten die gleichen Bedingungen des vorigen Paragraphen.

Bei der tiefsten Aufdampftemperatur von 9°K ist in den drei Fig. 4b—d die Störwirkung des KF am eindrucksvollsten. Anstatt der ersten ungestörten Bande ist nur noch eine breite Störbande mit einem Maximum bei etwa $228\text{ m}\mu$ vorhanden. Das bei der tiefen Meßtemperatur in Fig. 4a nicht zugängliche zweite Bandenmaximum der Eigenabsorption wird durch die Störung soweit verschoben, daß es bei etwa $189\text{ m}\mu$ beobachtbar wird. In diesem Fall ist die Differenz zwischen den beiden verschobenen Störbanden ebenso groß, wie bei den ungestörten

¹ Die Nebenbande bei $199\text{ m}\mu$ ist noch nicht gedeutet. Man kennt sie schon lange und findet sie besonders stark ausgeprägt bei CsJ im gleichen Abstand von $0,35\text{ eV}$ zur 1. Bande.

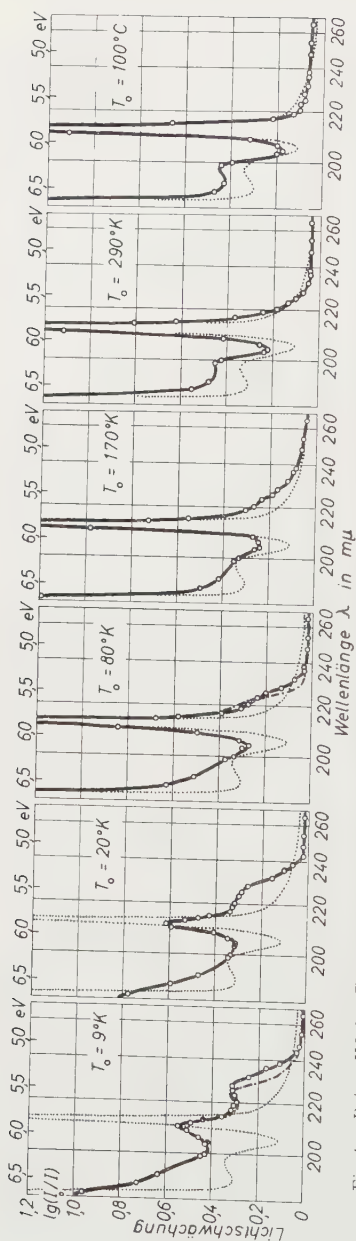


Fig. 4a. Reines KI, bei T_0 kondensiert, bei 20° K (9° K) gemessen. Strichpunkt: Bei 9° K nach 2 Std. bei 80° K nach 20 Std. wieder gemessen. Punkt: Kurve nach dem Tempern.

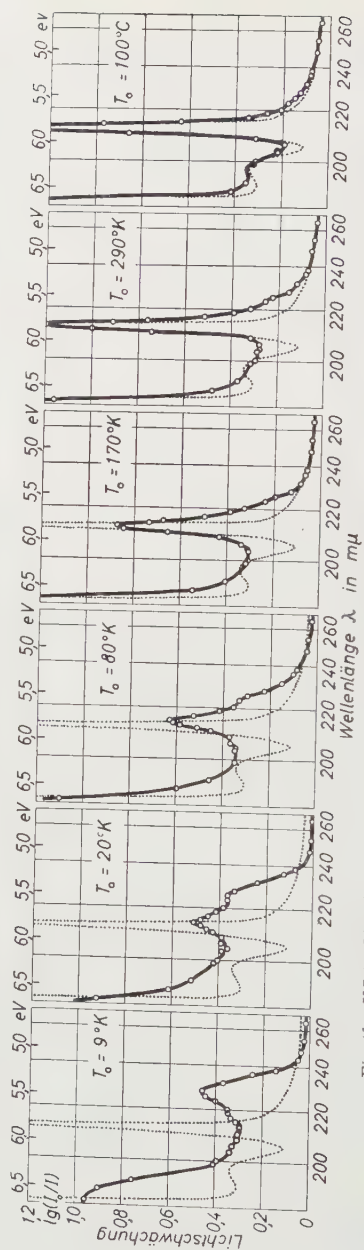


Fig. 4b. KI + 5 Mol-% KF, bei T_0 kondensiert, bei 20° K (9° K) gemessen. Punkt: Kurve nach dem Tempern.

(1,08 eV). Eine Aufspaltung der ersten Bande in zwei gestörte Teilbanden wie in Fig. 4a ist nur noch bei 5 und 10% KF-Zusatz bei mittlerer Kondensationstemperatur erkennbar. Man sieht, daß für 9° K mit

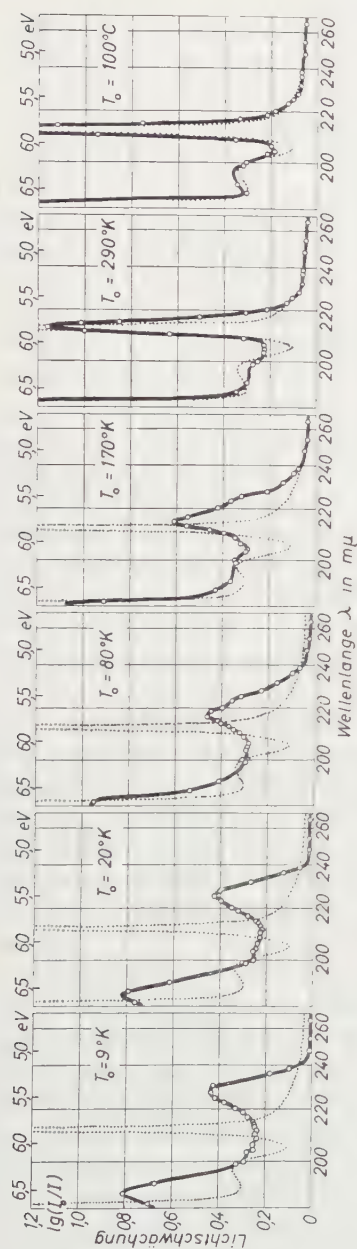


Fig. 4c. KJ + 10 Mol-% KF, bei T_0 kondensiert, bei 20°K (9°K) gemessen. Punktierte Kurve nach dem Tempern.

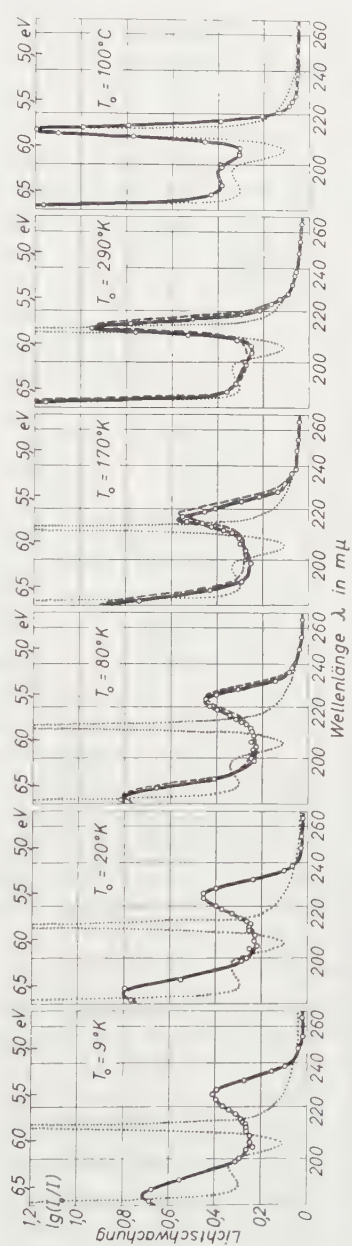


Fig. 4d. KJ + 20 Mol-% KF, bei T_0 kondensiert, bei 20°K (9°K) gemessen. Gestrichelte Kurven bei 80°K gemessen. Punktierte Kurve nach dem Tempern.

steigendem Zusatz der Störgrad der Schicht nicht mehr vergrößert werden kann. Aus den Bildern mit höheren Kondensationstemperaturen geht hervor, daß mit Zusatz viel stärkere Störungen als bei reinem KJ

auftreten. Kondensiert man jedoch bei Zimmertemperatur oder 100°C , so ist sein Einfluß nicht mehr beobachtbar. Wir erhalten denselben Absorptionsverlauf, wie mit reinem KJ. Wie dort stimmen alle durch 15stündiges Tempern bei Zimmertemperatur erhaltenen Kurven bis auf geringe von T_0 abhängende Unterschiede überein. Die vergleichsweise punktierte Kurve ist dieselbe wie in Fig. 4a.

Alle Schichten mit Kondensationstemperaturen von 80°K und darüber in Fig. 4a—d sind nicht nur bei 20°K , sondern auch bei 80°K gemessen worden. Der Verlauf ist praktisch gleich dem bei 20°K . Die

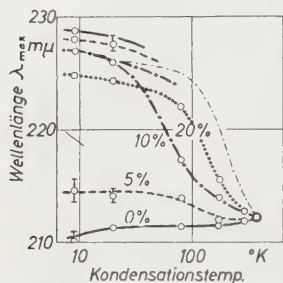


Fig. 5. λ_{max} (aus Fig. 4a—d entnommen) als Funktion von T_0 . — Reines KJ; - - - 5 Mol-% KF; ···· 10 Mol-% KF; ······ 20 Mol-% KF. Die dünne strichpunktierte Kurve ist entsprechend aus Fig. 6 zu entnehmen.

Kurven sind im Mittel nur um $1,3\text{ }\mu$ nach längeren Wellen verschoben¹. Der Übersichtlichkeit halber sind nur drei Beispiele mit gestrichelten Kurven in Fig. 4d für $T_0 = 80,170$ und 290°K gezeichnet. Wichtig ist der Befund bei 80°K . Bei dieser *breiten Bande* ist außer der Verschiebung keine Änderung von Halbwertsbreite und Höhe festzustellen, wie es immer bei den schmalen Banden ungestörter Schichten beobachtet wird. Dies beweist, daß es sich um die *Superposition von schmalen Banden* verschiedener spektraler Lage handeln muß.

In einer Übersicht in Fig. 5 ist noch einmal zusammengestellt, wie sich die ersten beiden Störmaxima in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur mit dem Zusatz von KF als Parameter verschieben. Für die langwelligsten Bandenmaxima bei 9°K erkennt man eine dem KF-Gehalt proportionale Verschiebung nach kürzeren Wellen. Diese wird durch die Erhöhung der „Gitter“energie bedingt, die von dem Einbau der kleinen F^- -Ionen herrührt.

Neben F^- ist eine Reihe anderer Fremdionen auf ihre gitterstörende Wirkung hin untersucht worden, z. B. Br^- , Cl^- , SO_4^{2-} an Stelle von J^- oder Ba^{2+} , Cd^{2+} , Na^+ , Tl^+ an Stelle von K^+ . Auch Stearinsäure ist zuge-dampft worden. Von allen bewirkt nur das Sulfation eine ähnlich starke Gitterstörung wie das Fluorion. Etwas schwächer wirkt Stearinsäure. Damit wird die erste Bande auch stark verbreitert und ins Langwellige verschoben, doch nur bis $219\text{ }\mu$. Anders verhalten sich Br^- und Cl^- . Sie werden bei der abschreckenden Kondensation unter Mischkristallbildung eingebaut, erkennbar an der durch Gitterkontraktion bewirkten Verschiebung der ersten KJ-Bande nach kürzeren Wellen. Diese Versuche zeigen im Fall des Systems KJ—KCl, daß man mittels

¹ Diese Messungen ergeben eindeutig, daß die von FESEFELDT angegebene Verschiebung von $3\text{ }\mu$ korrigiert werden muß.

abschreckender Kondensation auch dann noch Mischkristallbildung erzwingen kann, wenn durch Abschrecken der Schmelze eine Entmischung unvermeidlich wird. Sie geben uns die Berechtigung, von „abschrecken der Kondensation“ zu sprechen.

Die Ionen der Metalle Tl und Cd erweisen sich hier als ungeeignet, weil sie mit locker gebundenen Elektronen eine Reihe von langwelligeren Banden erzeugen. Beim Tl⁻ entsprechen die langwelligsten von ihnen den bekannten „Phosphor“-Banden.

§ 6. Die Wirkung des Temperns auf die Absorption gestörter Schichten.

Bisher sind die Schichten bei verschiedenen Temperaturen erzeugt worden. Jetzt soll die Absorption untersucht werden, wenn man die Schicht schrittweise auf höhere Temperaturen erwärmt. Als Beispiel wird wieder eine etwa 300 Å dicke KJ-Schicht mit 10% KF-Gehalt bei $T_0 = 20^\circ \text{K}$ kondensiert und nach 15 min gemessen. Dann wird sie auf eine höhere Temperatur T_1 erwärmt und nach einer stets gleich langen Temperdauer (hier 15 min) wieder auf die Meßtemperatur 20°K abgekühlt. Dieses Tempervorgehen wird für eine Reihe von steigenden Anlaßtemperaturen T_1 bis zu 100°C durchgeführt. So ist ein direkter Vergleich mit den Banden der Fig. 4c möglich.

In Fig. 6 ist das Resultat zusammengestellt. Das Maximum der Bande verschiebt sich mit zunehmendem T_1 stetig von 226 mμ nach 212 mμ in die normale Lage, und zwar bis zu 220 mμ ohne wesentliche Formänderung der Bande. Von 290°K ab wird sie erst höher und schmaler. Im Vergleich zu der dort kondensierten Schicht ist noch beträchtlich mehr Gitterstörung vorhanden. Bei 100°C bekommt die Bande ihre gewohnte Schärfe. Doch auch dann erreicht man durch 15stündiges Stehenlassen bei 20°C eine weitere Ausscheidung von Störungen (siehe zweifach quergestrichelte Kurve in Fig. 6).

Trägt man die Lage dieser Maxima in Fig. 5 (jetzt in Abhängigkeit von T_1) ein, so erhält man zum Vergleich die dünne strichpunktierte Kurve. Sie zeigt, daß eine bei mittleren Temperaturen kondensierte Schicht weniger Störungen enthält, als wenn man sie auf diese Temperatur „anläßt“.

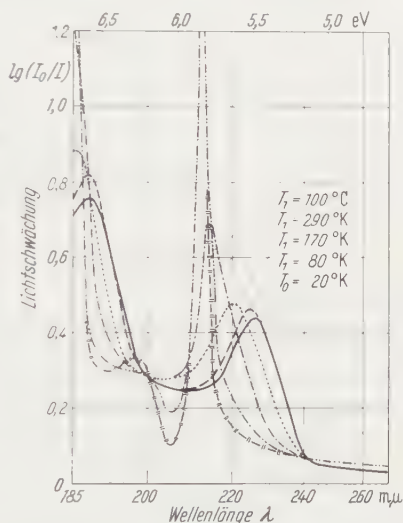


Fig. 6. Tempervorlauf der gestörten Bande von KJ mit 10 Mol-% KF. Bei $T_0 = 20^\circ \text{K}$ kondensiert. Auf T_1 aufgewärmt, nach 15 min auf 20°K wieder abgekühlt und gemessen. T_1 in der zeitlichen Folge 80, 170, 290°K und 100°C . — Nach 15 Std bei 20°C , wieder auf 20°K abgekühlt und gemessen.

Hervorgehoben werden muß ein wichtiger Befund, der aus den Meßreihen der Fig. 6 besonders deutlich hervorgeht: Die „Absorptionsfläche“ der ersten Bande ist konstant, unabhängig von der durch Gitterstörungen veränderten Form. Gemeint ist damit die Fläche zwischen Absorptionskurve und Abszisse, wenn diese eine lineare Energieskala trägt. Dies gilt mit einer Genauigkeit von etwa 10%, da sich die Überlagerung der Absorption aus dem kurzwelligen Gebiet störend bemerkbar macht. Auch für die vorher besprochenen Absorptionskurven kann dasselbe ausgesagt werden.

§7. Diskussion und Deutung der Meßergebnisse.

Nach der ersten Messung der UV-Eigenabsorption von Alkalihalogeniden haben HILSCH und POHL¹ dafür den Elektronenübergang vom Anion zum Kation betrachtet. In ihrer Formel,

$$h\nu = (E - I) + M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}, \quad (1)$$

(E = Elektronenaffinität des Anions, I = Ionisierungsspannung des Kations, MADELUNG-Faktor $M = 1,74$ für NaCl-Typ, r_0 = Ionenabstand) ist ein vom Gitter herrührender Energiebetrag von der Größe des COULOMBSchen Anteils der Gitterenergie notwendig, um für alle Alkalihalogenide mit recht guter Genauigkeit die Frequenz der ersten Bande zu berechnen. Sie gilt dann auch für den Fall, daß etwa J⁻-Ionen in anderer Umgebung (KCl) eingebaut werden. Wenn auch nicht begründet werden kann, daß der Einfluß des Gitters gerade durch Hereinnahme des Betrages der Gitterenergie berücksichtigt werden muß, bleibt doch die Formel empirisch gültig.

Genauer diskutiert haben später verschiedene Autoren² den Elementarakkt mit der Formel

$$h\nu = (E - I) - P + C(2M - 1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}. \quad (2)$$

In C ist die Konstante des BORNschen Abstoßungspotentials und in P ein Anteil Polarisationsenergie enthalten, der jedoch schwer abschätzbar ist.

Diese Beziehungen werden hier benutzt, um wenigstens qualitativ einzusehen, welcher Einfluß zu erwarten ist, wenn infolge Unordnung veränderte MADELUNG-Faktoren einzusetzen sind. Dann steht in Gl. (2) an Stelle von $(2M - 1)$ der Faktor $f = (M_a + M_b - 1)$ für den Elektronenübergang zwischen benachbarten Ionen a und b . Änderungen der Polarisationsenergie sollen unberücksichtigt bleiben.

¹ I. c.

² BORN, M.: Z. Physik **79**, 62 (1932). — KLEMM, W.: Z. Physik **82**, 529 (1933). — HIPPEL, A. v.: I. c. — NEUGEBAUER, T.: Z. Physik **104**, 207 (1937).

Der Zustand extremer Gitterstörung läßt sich von zwei idealisierten Grenzfällen aus betrachten. Im ersten Fall denke man sich dem Kristall zerlegt in immer kleinere Bereiche, die unter Verlust ihrer Orientierungsordnung wieder in lockerer Packung vereinigt sind. Im zweiten Fall sei durch zunehmende Konzentration von Gitterlücken verschiedener Art ein Einkristall mehr und mehr aufgelockert. Es wird sich zeigen, daß in beiden Fällen die Absorption unter Verbreiterung ins Langwellige rücken muß.

In Fig. 7 sind in der linken Spalte verschiedene Beispiele aufgeführt. Auf der Abszisse ist der Faktor $f = (M_a + M_b - 1)$ so aufgetragen, daß den kleineren Werten rechts nach Gl. (2) die größeren Wellenlängen entsprechen. Der Wert $f_0 = 2,49$ für das störungsfreie Innere des Kristalls ist gestrichelt durchgezogen.

Für einen großen Würfel mit $(n \cdot n \cdot n)$ Ionen lassen sich mit den von MADELUNG¹ angegebenen schnell konvergierenden Reihen sämtliche f -Werte leicht auf 1% genau berechnen². Sie sind je nach ihrer Häufigkeit als verschieden dicke Striche eingetragen. Am Exponenten von n der darunter angeführten Häufigkeiten erkennt man, ob es sich um Übergänge im Innern, an der Oberfläche, Kante oder Ecke handelt. Mit abnehmendem n nimmt der relative Anteil der Übergänge im Innern ab. Für $n = 10$ ist ihre Zahl schon vergleichbar mit der von Oberflächenübergängen. Nimmt die Kristallgröße weiter ab, so liegt die je nach dem Symmetriegrad verschieden große Zahl von f -Werten im Mittel stets „langwelliger“ (siehe Zeilen darüber). Bei lockerer Packung solcher Kriställchen werden nur die langwelligsten Banden im Mittel etwas nach kürzeren Wellen verschoben. Wie wenig sich dabei die Oberflächenübergänge gegenseitig beeinflussen, versteht man aus der Tatsache, daß bereits der Abstand einer Ionenlage zwischen zwei (100)-Oberflächen genügt, die Kristalle hinsichtlich ihrer Eigenabsorption als völlig getrennt anzusehen.

In den unteren 5 Zeilen der Fig. 7 sind für die zweite Betrachtung die Bandenlagen in der Umgebung von verschiedenen Gitterlücken eingezeichnet. Bereits v. HIPPEL³ hat die Verschiebung der 1. Bandenfrequenz

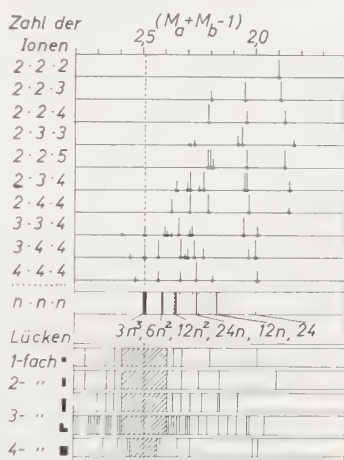


Fig. 7. $f = (M_a + M_b - 1)$ berechnet für verschieden große Kristalle und Gitterlücken.

¹ MADELUNG, E.: Physik. Z. **19**, 525 (1918).

² Von Gitterverzerrungen soll abgesehen werden.

³ HIPPEL, A. v.: l. c.

für Übergänge unter dem Einfluß einer Einzellücke diskutiert. Mit zunehmendem Abstand von den Gitterlücken konvergieren die f -Werte schnell gegen f_0 . In den schraffierten Bereichen wird die Linienfolge schon sehr dicht. Den langwelligsten Banden entspricht stets ein Übergang unmittelbar bei der Lücke. Den kurzwelligsten Banden entsprechen Übergänge in der darauffolgenden Sphäre. Nimmt die Konzentration der Lücken zu, so wird die Verteilung der f -Werte niedriger und breiter. Will man einen Zustand erreichen, in dem die langwelligsten Banden überwiegend auftreten, so muß die Lücken- oder allgemeiner die *Störstellenkonzentration* so groß werden, daß jeder Elektronenübergang direkt neben einer Störstelle stattfindet.

Beide betrachteten Fälle mit kleinen Kristalliten oder mit Lücken führen im Grenzfall großer Störungen also auf einen Zustand, bei dem sich nur wenig Ionen finden lassen, die sechs nächste Nachbarn in normaler Lage besitzen.

Danach werden Einzelheiten der mitgeteilten Messungen verständlich. Im Fall der dünnsten Schicht in Fig. 2b liegen offenbar nur *sehr* kleine Kristalle vor, die sich kaum berühren. Daher tritt nur das langwellig verschobene Maximum auf. Bei größerer Dicke sind auch größere Kristalle mit Absorption bei normaler Frequenz vorhanden.

In den Fig. 4b—d bei kleinem T_0 verhindert der Zusatz auch bei der dickeren Schicht das Auftreten größerer Kristalle. Jedes F^- -Ion kann als Anlaß zu einem Keim gewirkt haben. Deshalb besteht nur langwellige Absorption. In diesem Falle verliert die Aufteilung nach Korngröße und Lückenfehlstellen ihren Sinn.

Eine Darstellung der Fehlordnung für die Beispiele dieser Arbeit ist mit einem Flächenmodell eines Ionengitters von Professor R. HILSCH¹ beschrieben worden. Darin ist gut zu erkennen, welche Unordnung im extremen Fall vorliegt. Auch die Wirkung der kleinen F^- -Ionen und selbst ihre Ausscheidung nach dem Tempern ist darstellbar. Eine Bestätigung für unser Bild wird noch von Herrn W. RÜHL später gebracht werden. Er hat gefunden, daß die KJ-Schichten mit stärkster Störung durch Fluoridzusatz im Röntgendiagramm keine Linien mehr ergeben. Diese treten erst beim Tempern über 80° K auf, wenn sich größere interferenzfähige Bereiche gebildet haben.

Nicht berücksichtigt bei der Betrachtung über die Verteilung der MADELUNG-Faktoren ist bisher eine Änderung des Ionenabstandes r_0 . Er müßte nach den Formeln (1) und (2) von Einfluß auf die Lage der gestörten Banden sein. Auch dafür sei ein Beispiel betrachtet.

Die geringfügige Verschiebung des Maximums ins Kurzwellige bei getemperten Schichten in Fig. 3 ist auf eine Gitterkontraktion der kleinen Kristalle infolge der Oberflächenspannung zurückzuführen. Diese

¹ HILSCH, R.: Z. Physik **138** (1954).

liegen nach dem Tempern getrennt auf der Unterlage und sind um so kleiner, je geringer die Massenbelegung ist. Aus Gl. (2) ($C = 0,86$ nach v. HIPPEL gesetzt) findet man für die dünnste hier gemessene Schicht eine relative Gitterkonstantenänderung $\Delta r/r_0 = -3 \cdot 10^{-3}$. Ein Vergleich mit den Elektronenbeugungsergebnissen von BOSWELL¹ an Alkalihalogenuiden läßt auf Kristallitgrößen von ungefähr 60 Å schließen. Das entspräche einem Würfel mit $n = 16$ Ionen Kantenlänge. Dann überwiegen bereits die inneren Absorptionen über diejenigen an der Oberfläche.

Ebenfalls könnte das in Fig. 4a bei 9° K ins Kurzwellige verschobene Maximum bei 210 mμ auch mit einer Gitterkontraktion kleinster Kristallite verstanden werden.

Die Abweichungen der Absorptionskurven gestörter Schichten von dem normalen Verlauf lassen auch quantitative Aussagen über die Verteilung der örtlichen Störung im Gitter zu. Dazu berechtigen die folgenden, vorher beschriebenen experimentellen Befunde:

1. Die Absorptionsfläche bei gestörtem Absorptionsverlauf bleibt un geändert.

2. Breite gestörte Banden entstehen aus Superposition von vielen schmalen Einzelbanden, deren Halbwertsbreite von der Größe der ungestörten 1. Bande ist.

Aus der Konstanz der Absorptionsfläche folgt, daß auch im gestörten Zustand die Resonatorenstärke des Elementaraktes der Lichtabsorption unverändert bleibt. Das absorbierte Lichtquant bewirkt in jedem Fall den Elektronenübergang vom J⁻-Ion zu benachbarten K⁺-Ionen. Der Betrag ($E - I$) ist auch bei gestörten Schichten der gleiche. Es ändert sich nur der von der Umgebung des Ionenpaares herrührende Energiebetrag, der für die Bilanz des Elementarprozesses maßgebend ist. Dafür kommt nur eine relativ kleine Umgebung in Frage, die bei Störung eine Abweichung vom normalen Energiebetrag bewirkt. Diese Störenergie kann direkt im Spektrum aus der Frequenzdifferenz gegenüber der ungestörten Frequenz auch ihrer Häufigkeit nach abgelesen werden. Übergänge an Ionenpaaren mit gleicher Störenergie erscheinen in der Absorption bei gleicher Wellenlänge. Die spektrale Verteilung in der Absorption gibt ein Bild über die Verteilung der Störenergie. Am häufigsten wird durch die Störung eine *Verminderung* des normalen Energiebetrages bewirkt. Für das Maximum der langwelligen Störbande etwa in Fig. 4 bei 9° K liest man eine Störenergie von 0,4 eV ab. Der langwellige Ausläufer ist sogar um 0,7 eV verschoben. Diese größte beobachtete Störenergie gilt nur noch an wenigen Ionenpaaren. Auch ist die Menge der Ionenpaare in normaler Lage klein. Viel geringer wird der normale Energiebetrag *vermehrt*, wenn die Absorption kurzwelliger beobachtet

¹ BOSWELL, F. W. C.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **64**, 465 (1951).

wird. Man findet im Mittel höchstens 0,05 eV, die wir mit der Gitterkontraktion oben gedeutet haben.

Wir erhalten also je nach Kondensationstemperatur und Fremdbeimengungen ein verschiedenes Spektrum der Störenergie. Mit der benutzten abschreckenden Kondensation ergibt sich eine sehr gleichmäßige Verteilung. Eine größere Konzentration einer einzelnen Art von charakteristischer Störung tritt dabei offensichtlich nicht auf. Die in KJ-Kristallen gefundene α -Bande bei 236 m μ die z. B. durch Röntgeneinstrahlung erzeugt werden kann, wird mit

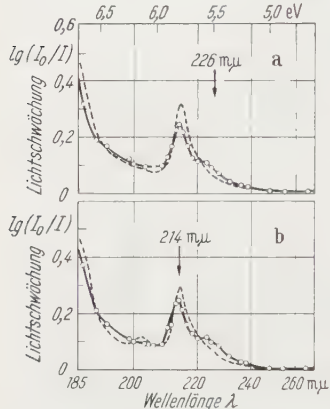


Fig. 8. Lichteinstrahlung in reine KJ-Schicht mit Gitterstörungen bei 80° K. Oben bei 226 m μ , unten bei 214 m μ eingestrahlt. Schicht 70 Å dick, bei 80° K kondensiert und gemessen, nach 2 Std noch unverändert (ausgezogene Kurve), nach Lichteinstrahlung gestrichelte Kurve.

der Verschiebung der ersten Bande der Eigenabsorption durch Einzellücken in Verbindung gebracht¹. Wenn diese Deutung richtig ist, so treten bei unserer Kondensation Einzellücken in nennenswerter Konzentration nicht auf. Der langwellige Ausläufer unserer Störbande erstreckt sich zwar noch bis zu größerer Wellenlänge, ein bevorzugtes Auftreten dieser Bande wird jedoch nicht beobachtet. Wir haben anzunehmen, daß sich Einzellücken hoher Konzentration selbst bei tiefer Temperatur sehr schnell unter Abnahme der Störenergie ausscheiden. Trotzdem soll später versucht werden, unter Verwendung größerer Schichtdicken nachzuprüfen, ob bei geringerem Störgrad Lücken im Gitter bevorzugt auftreten können. Auch andere Methoden zur Herstellung von Störungen, etwa plastische Verformung von dünnen Schichten, wie sie z. B. BUCKEL und HILSCH² an Zinn bei tiefen Temperaturen benutzt haben, müssen herangezogen werden. Ebenfalls kommt die Einstrahlung von Quanten und Teilchen hoher Energie dafür in Frage.

Die Wirkung der Einstrahlung von Licht im Bereich der UV-Absorption gestörter Schichten sei hier noch kurz diskutiert. Es soll die Frage beantwortet werden, ob eine Änderung im Spektrum der Störenergie dadurch bewirkt werden kann. Fig. 8 zeigt das Resultat mit monochromatischem Licht, einmal im Bereich des Maximums und dann im langwelligen Ausläufer der Störbande. In beiden Fällen findet ein Abbau der Zentren mit höchster Störenergie zugunsten von solchen mit geringerer statt. Die Lichtabsorption führt also in diesen Beispielen in jedem Fall zu einer Verbesserung des Gitterzustandes.

¹ DELBECQ, J., P. PRINGSHEIM u. PH. YUSTER: J. Chem. Phys. **19**, 574 (1951).

² BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **132**, 420 (1952).

In Fortsetzung solcher Versuche sollen später an Schichten mit stöchiometrischem Überschuß von Elektronen (Farbzentren hoher Konzentration¹⁾) weitere Messungen durchgeführt werden. Auch hier kann ein besonderer Einfluß auf die Eigenabsorption erwartet werden.

Die in der Einleitung gestellte Frage über den Einfluß der Störungen auf die Eigenabsorption ist für den Fall der KJ-Schichten nach der vorliegenden Arbeit in folgender Weise zu beantworten. Durch abschreckende Kondensation entstehen große Abweichungen im Verlauf der ultravioletten Grundabsorption. Aus dem spektralen Verlauf der Kurven läßt sich für jeden Ort des Gitters für den dort stattfindenden Lichtabsorptionsakt ein Betrag von Störenergie ablesen und die energetische Verteilung der Störungen ermitteln. Man erhält einen eingehenderen Aufschluß darüber, als dies durch Untersuchungen anderer physikalischer Eigenschaften möglich ist.

Zum Schluß sei mir gestattet, Herrn Professor HILSCH für die Anregung zu dieser Arbeit und die stete Unterstützung bei ihrer Durchführung meinen innigsten Dank auszusprechen. Auch gilt mein Dank Herrn Dozent Dr. W. BUCKEL für manchen wertvollen Rat.

Die Untersuchungen sind mit Hilfsmitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Helmholtz-Gesellschaft ausgeführt worden. Beiden Stellen danke ich sehr.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität.

¹ KAISER, R.: I c

Die Manganbanden und ihre Trennung im Lumineszenzspektrum von Calciumsilikat (Mn, Pb).

Von

HORST LANGE*.

Mit 13 Figuren im Text.

(Eingegangen am 28. Juli 1954.)

Die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Manganemission von Calciumsilikat (Mn, Pb) kann sehr einfach durch das unterschiedliche Verhalten zweier Banden dargestellt werden. Die kurzwellige (560 nm) ist dabei eine Tieftemperaturbande mit einer invarianten Lage im Spektrum, im Gegensatz zur langwelligen Bande (~ 630 nm), deren spektrale Lage durch die Temperatur und die Aktivatorkonzentration bestimmt wird. Die Verschiebung dieser Bande durch Änderung der Mangankonzentration von 0,4 Mol-% bis 10,7 Mol-% beträgt 9,1 nm, während eine Temperaturänderung um 100°C diese Bande um etwa 8 nm nach Grün verschiebt.

1. Einleitung.

Die Spektren zahlreicher mit Mangan aktivierter Leuchtstoffe zeigen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und der Aktivatorkonzentration untereinander ein ähnliches Verhalten. So beobachtet man bei diesen Stoffen eine Rotverschiebung des Emissionsschwerpunktes mit zunehmendem Mangangehalt und eine Grünverschiebung mit zunehmender Temperatur. Um das häufig unübersichtliche Verhalten kontinuierlicher Leuchtstoffspektren darzustellen, geht man gewöhnlich so vor, daß man ein Spektrum in Teilspektren zerlegt. Jedes Teilspektrum soll dabei in eindeutiger und möglichst einfacher Weise von den Parametern abhängen, also im vorliegenden Fall von der Temperatur und der Aktivatorkonzentration. Eine Superposition der Teilspektren muß dann wieder das experimentell ermittelte Verhalten des Gesamtspektrums ergeben. Die Teilspektren werden wie üblich als Banden bezeichnet. Der nachfolgenden Untersuchung liegt nun die Aufgabe zugrunde, das Verhalten des Spektrums von $\text{CaSiO}_3\text{:Mn:Pb}$ möglichst einfach und eindeutig als Überlagerung verschiedener Banden darzustellen.

2. Experimentelles.

Der experimentelle Aufwand wird hauptsächlich durch die geringe Leuchtdichte des lumineszierenden Pulvers bestimmt. Es mußte daher eine lichtstarke Spektralapparatur und ein sehr empfindlicher Strah-

* Auszug aus der Berliner Dissertation 1954.

lungsempfänger aufgebaut werden. Diesen Anforderungen genügten in hinreichendem Maße ein Photozellenelektrometerverstärker (3 A/lm) und ein Doppelmonochromator (Spaltweite 1,4 bis 3,4 nm). Als ganz besonders geeignet erwies sich für verschiedene Versuche ein Satz von 14 Interferenzfiltern, die bei einer Halbwertsbreite von 6 bis 10 nm außerordentlich lichtstark sind (Durchlässigkeit 25 bis 30%). Die spektrale Energieverteilung und die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz ist mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ beobachtet worden. Die Bestimmung der Temperatur (von -180°C bis $+400^\circ\text{C}$) weist einen maximalen Fehler von $\pm 3^\circ\text{C}$ auf.

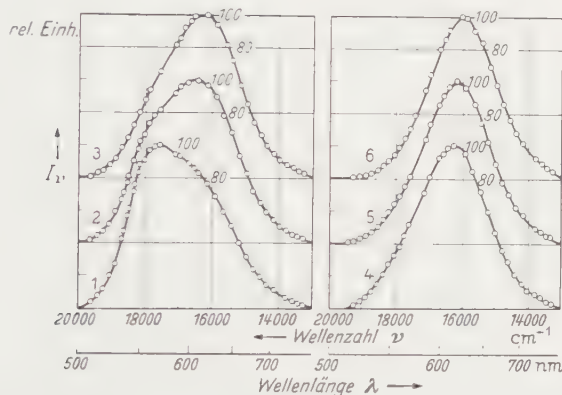


Fig. 1. Emissionsspektren von $\text{CaSiO}_3\text{:Mn:Pb}$ bei $T = +40^\circ\text{C}$.

3. Die Abhängigkeit der Spektren von der Aktivatorkonzentration.

A. Experimentelle Befunde.

Zunächst werden nur die Spektren bei konstanter Temperatur ($+40^\circ\text{C}$) und veränderlichem Mangengehalt betrachtet. Tabelle 1 gibt die Aktivatorkonzentrationen der für die Untersuchung benutzten 6 Präparate an, während in Fig. 1 die zugehörigen Spektren zu sehen sind.

Tabelle 1. Aktivatorkonzentrationen der sechs untersuchten Präparate.

Nr.	Mn-Gehalt	Pb-Gehalt	Nr.	Mn-Gehalt	Pb-Gehalt
1	0,4 Mol-%	0,5 Mol-%	4	5,6 Mol-%	0,5 Mol-%
2	2,0 Mol-%	0,5 Mol-%	5	7,4 Mol-%	0,5 Mol-%
3	3,8 Mol-%	0,5 Mol-%	6	10,7 Mol-%	0,5 Mol-%

Die Maxima dieser Spektren zeigen mit zunehmendem Aktivatorgehalt eine stetige Verschiebung nach Rot.

B. Rechnerische Behandlung der Meßergebnisse.

Es wird nun versucht, die Verschiebung mit den einfachsten Annahmen über die Zahl und die Eigenschaften der Banden zu beschreiben. Folgendes wird angenommen:

- a) Das Spektrum baut sich aus zwei Banden auf.
- b) Die beiden Banden überlagern sich nicht vollständig.
- c) Die Gestalt und die Lage der Banden wird bei konstanter Temperatur nur durch eine Funktion der Wellenzahl beschrieben und hängt von keinem anderen Parameter ab.

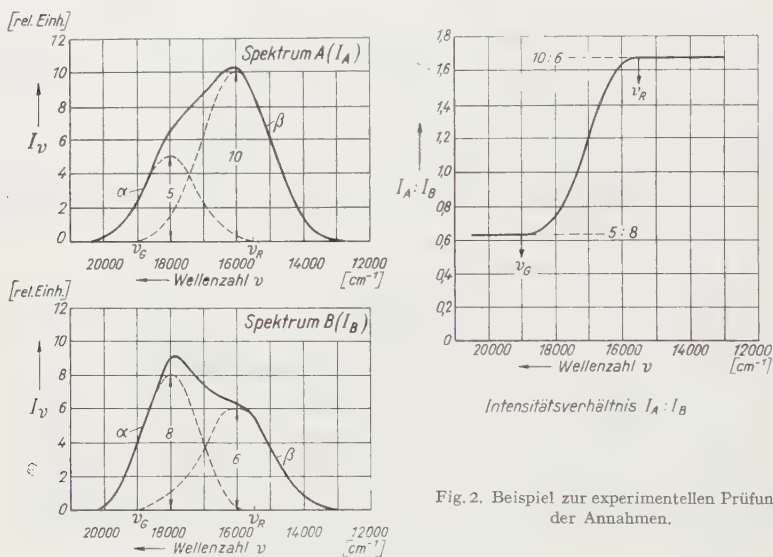


Fig. 2. Beispiel zur experimentellen Prüfung der Annahmen.

Diese Annahmen werden häufig bei Separationsproblemen benutzt und hier zum erstenmal quantitativ auf ihre Brauchbarkeit untersucht.

Welche experimentell prüfbaren Folgerungen man aus den Annahmen ziehen kann, sei an einem Beispiel gezeigt. In Fig. 2 sind zwei Spektren eingezeichnet, die sich aus Banden aufbauen, die die oben aufgestellten Forderungen erfüllen. Die Spektren unterscheiden sich durch verschiedene Anteile der beiden Banden. Bildet man nun das Verhältnis der Intensitäten der beiden Spektren jeweils bei der gleichen Wellenzahl, so erhält man einen Kurvenverlauf, wie ihn Fig. 2 rechts zeigt. Man sieht, daß für $\nu < \nu_R$ und $\nu > \nu_G$ das Intensitätsverhältnis konstant bleibt und zwischen ν_R und ν_G monoton abfällt. Die beiden konstanten Werte geben das Amplitudenverhältnis der Banden in den beiden Spektren an.

Bildet man nun diesen Quotienten bei den Spektren der sechs untersuchten Präparate von $\text{CaSiO}_3:\text{Mn}:\text{Pb}$, so ergibt sich die in Fig. 3 ein-

gezeichnete Kurvenschar. Dort ist die Funktion

$$f_n(\nu) = \frac{I(\nu, c_n)}{I(\nu, c_1)} = \frac{I_n(\nu)}{I_1(\nu)} \quad n = 2, 3, 4, 5, 6$$

$c_n = \text{Aktivatorkonzentration}$

(n = Nummer des Präparates, s. Tabelle 1) über der Wellenzahl aufgetragen worden, wobei $f_n(\nu)$ noch mit einem Faktor k_n multipliziert wurde, um die Kurven übersichtlich zu normieren. Wie man sieht, sind

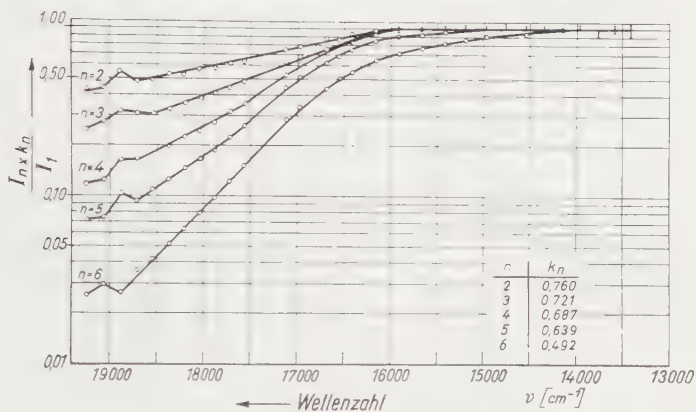


Fig. 3. Verlauf der Funktion $f_n(\nu) k_n = \frac{I_n(\nu)}{I_1(\nu)} k_n$.

die Annahmen nur zum Teil erfüllt. Die Abweichungen lassen sich so deuten:

an der grünen Seite liegt eine vollständige Überlagerung der Banden vor, also ist hier Annahme b nicht erfüllt;

an der roten Seite findet man Übereinstimmung mit den Annahmen bis zum Präparat 4. Die restlichen zwei Präparate weichen ab. Es wird daher angenommen, daß im Roten eine weitere Bande auftritt. Diese Möglichkeit wird im folgenden Abschnitt untersucht.

Liegt ein dreibandiges Spektrum vor, so reicht die bisherige Meßgenauigkeit nicht aus, um die zusätzliche Annahme zu prüfen. Es wurde deshalb an Stelle des Doppelmonochromators ein Satz von 14 Interferenzfiltern benutzt. Da diese Filter sehr lichtstark sind, kann man die Meßgenauigkeit beachtlich heraufsetzen ($\pm 0,7\%$). Die Messungen mit den Interferenzfiltern liefern für jedes Präparat eine Folge von charakteristischen Zahlen. Die Prüfung der Annahmen läuft nun darauf hinaus, zu untersuchen, wieviel Zahlenfolgen voneinander unabhängig sind. Nach dem Vorausgesetzten müßten es drei sein. Die Durchführung zeigt jedoch, daß es mehr als drei voneinander unabhängige Zahlenfolgen gibt. Das bedeutet, daß auch drei Banden mit den am Anfang geforderten Eigenschaften nicht ausreichen, um die Spektren darzustellen.

Damit ist die experimentelle Prüfung der Annahmen negativ ausgefallen, also können die drei Annahmen nicht alle zugleich bestehen. In welcher Weise sie abzuändern sind, soll in den nächsten beiden Teilen erörtert werden und zwar unter Zuhilfenahme weiterer experimenteller Daten.

4. Die Abhängigkeit der Spektren von der Temperatur.

Für die anschließenden Betrachtungen wird die Temperatur als neue Variable hinzugenommen, so daß das Tatsachenmaterial bedeutend er-

weitert wird und neue Gesichtspunkte für die Untersuchung gewonnen werden.

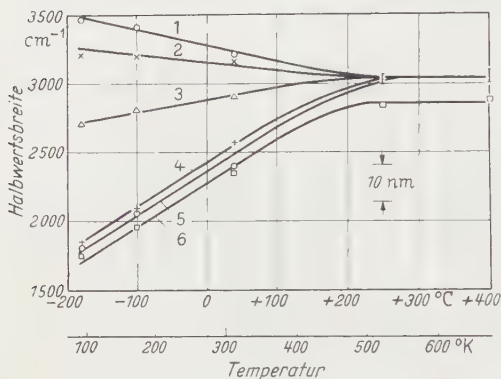


Fig. 4. Die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreiten.

1: 0,4 Mol-% Mn; 2: 2,0 Mol-% Mn; 3: 3,8 Mol-% Mn; 4: 5,6 Mol-% Mn; 5: 7,4 Mol-% Mn; 6: 10,7 Mol-% Mn.

Kurven für die hochaktivierten Präparate (Nr. 3, insbesondere aber 4, 5 und 6) sich untereinander ähnlich verhalten, indem sie alle zuerst linear ansteigen und dann oberhalb $+250^{\circ}\text{C}$ einen Sättigungswert annehmen, also daß die Spektren sich oberhalb dieser Temperatur nicht mehr verbreitern. Dagegen haben die Halbwertsbreiten niedrigaktivierter Stoffe (die Präparate 1 und 2) einen anomalen Verlauf, indem sie mit zunehmender Temperatur abnehmen, jedoch für Temperaturen $T > 250^{\circ}\text{C}$ genau so verlaufen wie die hochaktivierten Präparate. Nimmt man die Tatsache hinzu, daß mit steigendem Mangengehalt der Schwerpunkt der Emission sich nach Rot verschiebt (vgl. Fig. 1), so lassen sich diese Beobachtungen durch folgende Annahmen beschreiben:

a) Die Spektren setzen sich aus zwei Banden zusammen, einer grünen und einer roten.

b) Die grüne Bande erscheint in den Spektren niedrigaktivierter Präparate und ist eine Tieftemperaturbande (dadurch anomaler Verlauf der Halbwertsbreite).

c) Von Präparaten mit hohem Aktivatorgehalt wird ausschließlich die rote Bande ausgesendet.

A. Die Halbwertsbreiten.

Die Abhängigkeit der Lumineszenz von der Temperatur und der Aktivatorkonzentration läßt sich übersichtlich darstellen, indem man die Halbwertsbreite der einzelnen Spektren als Funktion der Temperatur aufträgt, so wie es Fig. 4 zeigt. Man sieht, daß die

Im folgenden kommt es darauf an, zu untersuchen, ob die Annahmen auch mit anderen Beobachtungen übereinstimmen. Nach dem bisherigen Ergebnis ist zu erwarten, daß im Spektrum des Präparates 6 die rote Bande nahezu allein vorhanden ist, deshalb wurde dieses Präparat als erstes näher untersucht.

B. Das Spektrum des Präparates 6 (10,7 Mol-% Mn).

In Fig. 5 sind die Spektren dieses Präparates für die Temperaturen -180°C , -100°C , $+40^{\circ}\text{C}$, $+250^{\circ}\text{C}$ und $+400^{\circ}\text{C}$ zu sehen.

Neben der Abnahme der Intensität mit zunehmender Temperatur zeigt sich auch eine Verschiebung des Maximums nach hohen Wellenzahlen, die mit einer asymmetrischen Gestaltsänderung der Spektren verbunden ist. Sollen nun die Annahmen (S. 350) ihre Gültigkeit behalten, besonders die Annahmen, daß nur *zwei* Banden existieren und daß die grüne eine Tieftemperaturbande ist, so muß man eine Verschiebung der roten Bande mit der Temperatur zulassen. Das ist gegenüber allen anderen Darstellungen die einfachste. Würde man beispielsweise versuchen, das Temperaturverhalten durch zwei Banden von konstanter spektraler Lage zu beschreiben, so stünde man vor der Schwierigkeit, die Temperaturabhängigkeit jeder einzelnen Bande anzugeben, wodurch die Darstellung unnötig kompliziert wird. Die Zulassung der Verschiebung einer Bande mit der Temperatur führt nicht nur auf eine sehr einfache Darstellungsweise, sondern ein solches Verhalten kann auf Grund der Arbeiten von

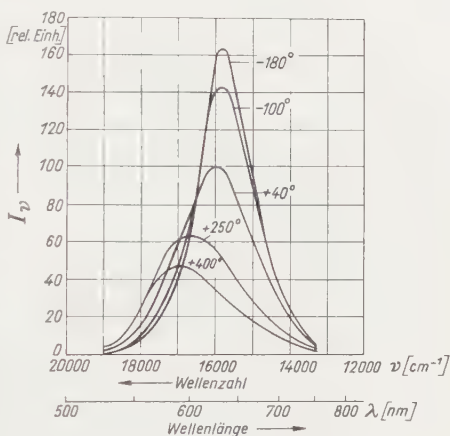


Fig. 5. Temperaturabhängigkeit des Spektrums 6 (10,7 Mol-% Mn).

P. BORRISOW (CaS:Bi) [1], R. W. POHL (Alkalihalogenide) [2], P. LEVSHIN (organische Leuchtstoffe) [3] und G. R. FONDA (verschiedene manganaktivierte Leuchtstoffe) [4]

als normal angesehen werden. An Fig. 5 kann man noch eine weitere Beobachtung machen. Der Verbreiterung der Spektren ist nämlich für Temperaturen $T > 250^{\circ}\text{C}$ an der grünen Seite eine scharfe Grenze gesetzt. Das hat eine Abnahme der grünen Hälfte der Halbwertsbreite zur Folge, da sich das Maximum der Bande auch oberhalb $+250^{\circ}\text{C}$ weiterhin linear mit der Temperatur nach Grün verschiebt. Dagegen

nimmt die rote Hälfte der Halbwertsbreite nach wie vor mit der Temperatur zu und zwar so, daß die Summe der beiden Halbwertsbreiten oberhalb $+250^{\circ}\text{C}$ etwa einen konstanten Wert hat (s. Fig. 4). Somit steht die Konstanz der Halbwertsbreite oberhalb $+250^{\circ}\text{C}$ und die begrenzte Ausdehnung des Spektrums nach Grün in direktem Zusammenhang. Dieses „Abschneiden“ des Spektrums ist offenbar für die Lumineszenz ein Verlustprozeß. Das scharfe Einsetzen dieses Effektes bei $+250^{\circ}\text{C}$ und seine Zunahme mit steigender Temperatur kennzeichnen ihn als einen strahlungslosen Prozeß. Eine eingehende Erörterung

dieser Beobachtung soll einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Damit sind zwei weitere Eigenschaften der roten Bande ermittelt worden:

Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich die rote Bande nach Grün und zwar zwischen -180°C und $+400^{\circ}\text{C}$ um $1200\text{ cm}^{-1} \sim 45,0\text{ nm}$, das sind etwa 8 nm je 100°C . Ein strahlungsloser Prozeß verhindert danach oberhalb $+250^{\circ}\text{C}$ eine Verbreiterung der roten Bande nach Grün.

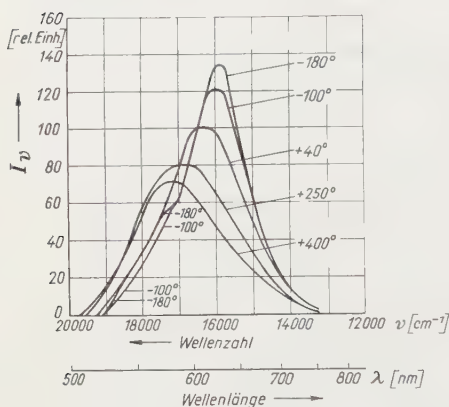


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit des Spektrums 4 (5,6 Mol-% Mn).

Setzt man den Aktivatorgehalt herab, so ist zu erwarten, daß die grüne Bande einen stärkeren Anteil bekommt. Wie sich dadurch die Temperaturabhängigkeit des Spektrums ändert, wird anschließend gezeigt.

C. Das Spektrum des Präparates 4 (5,6 Mol-% Mn).

Die Temperaturabhängigkeit ist in Fig. 6 dargestellt. Sie gleicht nahezu dem Verhalten von Präparat 6, so daß damit die zu Anfang dieses Teiles gemachten Annahmen auch hier bestehen. Bei tiefer Temperatur (-180°C) findet man jedoch an der grünen Seite des Spektrums Abweichungen von Präparat 6. Entsprechend der Herabsetzung des Aktivatorgehaltes ist also der grüne Anteil stärker geworden, auch das stimmt mit den Annahmen auf S. 350 überein. Den stärksten Anteil hat die grüne Bande offenbar im Spektrum des Präparates 1.

D. Das Spektrum des Präparates 1 (0,4 Mol-% Mn).

Das Temperaturverhalten dieses Spektrums ist von dem der beiden anderen verschieden. Wie an Fig. 7 zu sehen ist, treten bei -180°C

zwei Maxima auf. Das ist der stärkste Hinweis auf die Zweibandigkeit des Spektrums. Man erkennt weiter, daß die grüne Bande bei -180°C bereits intensiver ist als die rote. Jedoch oberhalb -100°C lassen sich die beiden Banden nicht mehr getrennt beobachten, da sie sich bereits sehr stark überlagern, so daß bei hoher Temperatur eine Analyse dieses Spektrums schwieriger ist als die der anderen. Das Verhalten des Präparates 1 wird erst dann vollständig dargestellt werden können, wenn die Eigenschaften der grünen Bande genau so gut bekannt sind wie die

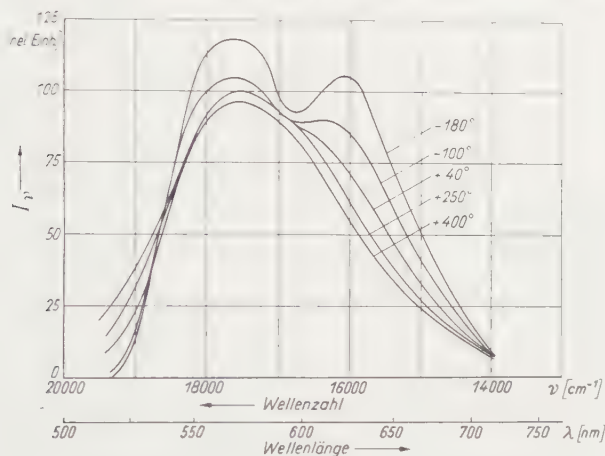


Fig. 7. Temperaturabhängigkeit des Spektrums 1 (0,4 Mol-% Mn).

der roten. Leider läßt sich diese Bande durch Herabsetzung des Aktivatorgehaltes nicht allein darstellen, da Präparate mit einem Mangan-gehalt kleiner als 0,4 Mol-% nur noch wenig lumineszieren. Es wird daher im nächsten Teil der Arbeit versucht, die grüne Bande aus den bereits bekannten Spektren zu separieren.

5. Die Separation der Banden.

Die Beobachtung einer Bandenverschiebung mit der Temperatur kann als das wesentlichste und in diesem Falle neue Ergebnis des vorangegangenen Teiles der Arbeit angesehen werden. Es ist nunmehr naheliegend anzunehmen, daß die Lage einer Bande auch von der Aktivatorkonzentration abhängt. In diesem Sinne ließe sich dann das negative Ergebnis des dritten Teiles dahingehend deuten, daß bei den Präparaten 5 und 6 eine Bandenverschiebung mit der Mangankonzentration auftritt. Dagegen zeigen die Spektren der Präparate 1 bis 4 keine Anzeichen für eine solche Verschiebung. Bei diesen Präparaten ist es deshalb möglich, die Banden auf folgende Weise zu eliminieren:

Man normiere zwei, bei gleicher Temperatur gemessene, Spektren so zueinander, daß sich ihre langwelligen Kanten weitestgehend decken. Bildet man nun die Differenz der normierten Spektren, so fällt der rote Teil heraus und ein grünes Restspektrum bleibt übrig.

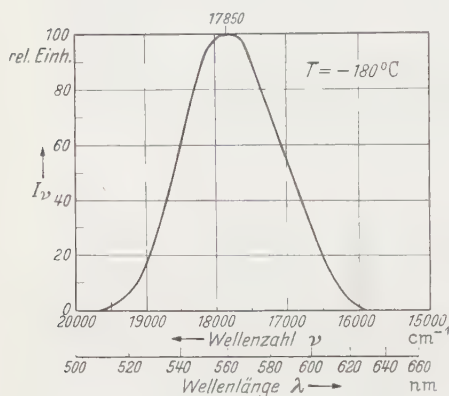


Fig. 8. Relative spektrale Energieverteilung der grünen Bande bei -180°C , separiert aus den vier Spektren 1, 2, 3, 4.

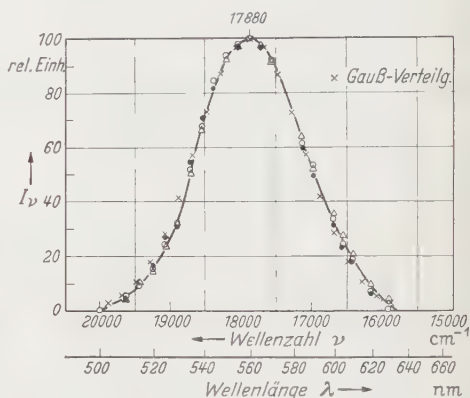


Fig. 9. Relative spektrale Energieverteilung der grünen Bande bei $+40^\circ\text{C}$, separiert aus den vier Spektren 1, 2, 3, 4.

Die Anwendung dieses Verfahrens zeigt bei -180°C und $+40^\circ\text{C}$, daß bei allen vier Präparaten Restspektren übrigbleiben, die sich in

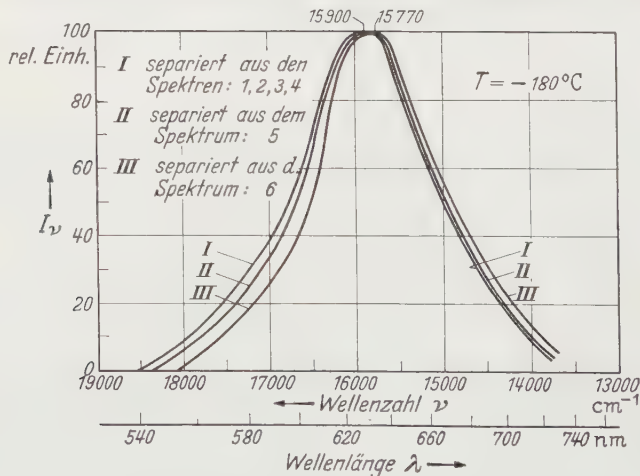


Fig. 10. Relative spektrale Energieverteilung der roten Bande bei -180°C .

ihrer Lage und Gestalt nicht unterscheiden (Fig. 8 und 9). Sie können somit als identisch angesehen werden und stellen die relative spektrale Energieverteilung der grünen Bande dar. Die Fig. 8 und 9 zeigen diese Bande bei -180°C bzw. $+40^\circ\text{C}$. Das Verhalten der grünen Bande ist

also sehr einfach, da ihre Lage weder von der Temperatur noch von der Aktivatorkonzentration merklich beeinflußt wird.

Die rote Bande verhält sich komplizierter. Zieht man nämlich die grüne Bande jetzt von allen sechs Ausgangsspektren ab, so bleiben rote Restspektren übrig, wie sie beispielsweise für $T = -180^\circ \text{C}$ in Fig. 10 zu sehen sind. Man erkennt, daß sich die Kurven untereinander außerordentlich ähnlich sind und es wird daher angenommen, daß man es hier mit der gleichen Bande zu tun hat, deren Lage sich aber mit zunehmendem Mangangehalt nach Rot verschiebt. Für den Fall $T = +40^\circ \text{C}$ ist die separierte rote Bande in den Fig. 11 und 12 zu sehen. Genau wie bei -180°C verschiebt sich diese Bande mit zunehmender Aktivatorkonzentration zum Langwelligen hin. Besonders deutlich ist die Verschiebung an Spektrum 6 in Fig. 12 zu beobachten. Dieses Spektrum deckt sich nahezu mit der roten Bande aus Fig. 11, wenn man es um 220 cm^{-1} ($= 9,1 \text{ nm}$) nach Grün hin verschiebt. Die Abweichungen im kurzwelligen Ausläufer werden durch die grüne Bande hervorgerufen, die hier jedoch nur einen sehr geringen Anteil hat. Die Lage der roten Bande ist also nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Mangankonzentration abhängig. Das Verhalten des Präparates 1 (Fig. 7) kann dann so beschrieben werden:

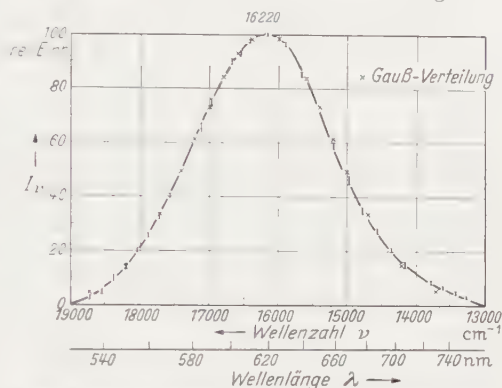


Fig. 11. Relative spektrale Energieverteilung der roten Bande bei -180°C separiert aus den vier Spektren 1, 2, 3, 4.

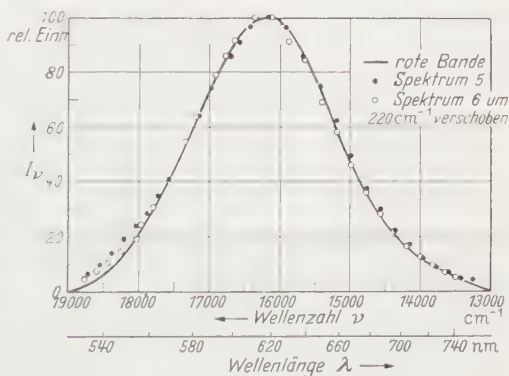


Fig. 12. Rote Bande mit Spektrum 5 und nach Grün verschobenem Spektrum 6 bei $T = +40^\circ \text{C}$.

Die Intensität der grünen Bande nimmt mit zunehmender Temperatur ab, ohne daß sich die spektrale Lage der Bande dabei ändert. Diesem Vorgang überlagert sich die Intensitätsabnahme der roten Bande mit ihrer zusätzlichen Grünverschiebung, so daß die rote Bande oberhalb $+250^\circ \text{C}$ das Spektrum allein bestimmt und bei $+400^\circ \text{C}$ etwa die Stelle der grünen Bande einnimmt.

Nach dem jetzt vorliegenden Ergebnis besteht die in Teil 3 noch unbekannte Abänderung der Annahmen darin, eine Verschiebung der roten Bande mit dem Mangan Gehalt zuzulassen. Die anderen Annahmen brauchen nicht geändert zu werden.

Im anschließenden letzten Teil der Arbeit soll das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung an Hand der Literatur diskutiert werden.

6. Diskussion.

Dieser Arbeit sind zwei Untersuchungen über das Spektrum von $\text{CaSiO}_3:\text{Mn}:\text{Pb}$ vorausgegangen. In der einen (K. H. BUTLER [5]) wird zur Beschreibung der

Einfluß der Aktivatorkonzentration und der Temperatur auf das relative spektrale Emissionsvermögen von $\text{CaSiO}_3:\text{Mn}:\text{Pb}$ (schematisch)

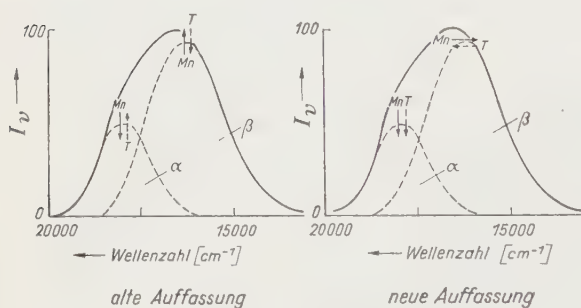


Fig. 13. α = grüne Bande; β = rote Bande.

etwa einschließlich 5), so zeigen die Fig. 9 und 11, daß sie bereits aus zwei Banden darstellbar sind, deren jede sich gut durch eine GAUSSsche Fehlerkurve annähernd darstellen läßt. Also ist das Resultat dieser mathematischen Zerlegungsmethode nicht eindeutig.

In der zweiten Arbeit (G. R. FONDA [4] und [6]) wird das Verhalten des Spektrums qualitativ durch die unterschiedlichen Eigenschaften zweier Banden beschrieben, deren Intensitätsverhältnis eine Funktion der Temperatur und des Aktivatorgehaltes sein soll. Die spektrale Lage der Banden soll aber von diesen Parametern nicht abhängen. Nun wurde im dritten Teil dieser Arbeit gezeigt, daß eine quantitative Darstellung der Spektren unter konsequenter Einhaltung dieser Annahmen nicht möglich ist. Dagegen erhält man einfache und eindeutige Resultate, wenn man eine Verschiebung der roten Bande mit der Temperatur und der Aktivatorkonzentration zuläßt und die Annahme über die konstante spektrale Lage auf die grüne Bande beschränkt. Das Gegensätzliche der früheren und der hier vertretenen Auffassung zeigt Fig. 13. Der

Fortschritt dieses Ergebnisses gegenüber den eben zitierten Arbeiten wurde erzielt durch:

1. Die Untersuchung eines Präparates mit höherem Mangangehalt als bisher (K. H. BUTLER: 6,6 Mol-%; G. R. FONDA: 8,2 Mol-%; hier: 10,7 Mol-%). Dadurch gelang es, die rote Bande nahezu rein darzustellen und ihre Verschiebung mit zunehmender Temperatur (Fig. 5) und steigendem Mangangehalt (Fig. 10 und 12) zu erkennen. Bisher suchte man nach einer grünen Hochtemperaturbande, um die Grünverschiebung des Emissionsspektrums bei hoher Temperatur zu beschreiben.

2. Die Heranziehung der Spektrenausläufer bei der Analyse der gemessenen Emissionskurven und Separation der Banden. Dadurch konnte die Lage und Gestalt der Banden eindeutig bestimmt werden, ohne von der umstrittenen GAUSS-Verteilungsmethode Gebrauch zu machen.

3. Die Benutzung von Interferenzfiltern, besonders für Messungen in den Ausläufern der Spektren. So konnte noch an Stellen des Spektrums gemessen werden, wo nur noch der hundertste Teil der maximalen Intensität vorhanden war, ohne daß dadurch die Meßgenauigkeit beeinflusst wurde.

Es läßt sich jetzt an Hand zahlreicher Arbeiten nachweisen, daß das Verhalten des Spektrums von $\text{CaSiO}_3\text{:Mn:Pb}$ keinen Spezialfall darstellt, sondern daß bei verschiedenen manganaktivierten Leuchtstoffen ein paralleles Verhalten beobachtet wird. Unter ihnen zeichnet sich ($\text{ZnBe}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ durch besonders große Ähnlichkeit mit $\text{CaSiO}_3\text{:Mn:Pb}$ aus. Daher ist anzunehmen, daß ähnliche Untersuchungen an diesen Spektren auch ein Ergebnis wie das hier dargestellte haben werden und daß auf diesem Wege einwandfreie optische Daten für die Beschreibung des Lumineszenzvorganges gewonnen werden.

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. LASSEN und mit der Genehmigung von Herrn Direktor Professor Dr. W. MEYER in den Laboratorien der Osram-Studiengesellschaft, Berlin, ausgeführt. Ich danke Herrn Dr. A. LOMPE und Herrn Dr. W. STEIN für Hinweise und Diskussionen während der Durchführung der Untersuchungen. In ganz besonderem Maße fühle ich mich Herrn Dr. H. DZIERGWA für die ständige Unterstützung und Beratung bei der Anfertigung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Literatur.

[1] BORRISOW, P.: Ann. Physik **42**, 1321 (1913). — [2] POHL, R. W.: Phys. Z. **39**, 36 (1938). — [3] LEVSHIN, W. L.: Z. Physik **72**, 368, 382 (1931). — [4] FONDA, G. R.: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 347 (1950). — [5] BUTLER, K. H.: J. Electrochem. Soc. **93**, 143 (1948). — [6] FONDA, G. R.: J. Electrochem. Soc. **96**, 42C (1949II).

Berlin NW 87, Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung.

Zur Anwendung der DRUDESchen Theorie der freien Elektronen auf das optische Verhalten der Metalle im Sichtbaren und Ultraviolett.

Von

GÜNTHER GRASS.

Mit 3 Figuren im Text.

(Eingegangen am 6. Mai 1954.)

Es werden drei neue Näherungen der DRUDESchen Dispersionsformeln abgeleitet, die den Vergleich zwischen Theorie und Experiment, insbesondere die Beurteilung der Temperaturabhängigkeit im kurzwelligen Spektrum, erleichtern.

Einleitung.

Zur Erklärung des optischen Verhaltens der Metalle bietet die DRUDESche Theorie der freien Elektronen [1], [2], [3] eine Möglichkeit, die allgemein als befriedigend betrachtet wird, um so mehr als die moderne wellenmechanische Elektronentheorie die Ergebnisse der klassischen DRUDESchen Theorie bis auf gewisse Einzelheiten nahezu unverändert bestehen ließ.

Jedoch bemerkten schon N. F. MOTT und C. ZENER [2] sowie K. WEISS [4] und E. VOGT [5], daß die DRUDESche Theorie für das Reflexionsvermögen der Metalle im Kurzwelligen viel zu hohe Werte liefert, wenn man zur Berechnung den Gleichstromwiderstand des kompakten Materials zugrunde legt. K. WEISS [4] zeigte, daß man den Widerstand um einen Faktor 5 bis 10 größer annehmen muß, um auf die richtigen Reflexionswerte zu kommen. Eine solche Widerstandserhöhung sollte nach E. VOGT [5] dadurch zu erklären sein, daß der Reflexionsvorgang in einer dünnen Oberflächenschicht (Eindringtiefe $\lambda/2\pi k = 0,02$ bis $0,05 \mu$!) stattfindet, deren Widerstand, sei es durch den veränderten Potentialverlauf an der Oberfläche, sei es durch die Kaltverformung beim Poliervorgang, gegenüber dem des weiter innen liegenden Materials erhöht sein kann, worauf die Ergebnisse der Widerstandsmessungen an dünnen Schichten schließen lassen. Auch die Temperaturabhängigkeit des Reflexionsvermögens entspricht in diesem Spektralgebiet nicht dem, was nach der Theorie zu erwarten wäre [2], [4], [5], [6], ohne daß diese Erscheinung bisher eindeutig geklärt werden konnte.

Da die exakten DRUDESchen Dispersionsformeln sowohl Wellenlängen- als auch Temperaturabhängigkeit des optischen Verhaltens nicht ganz einfach übersehen lassen, sollen im folgenden drei neue Näherungsformeln der DRUDESchen Theorie für kurze Wellenlängen abgeleitet werden, um vergleichende Betrachtungen etwas zu erleichtern.

1. Die exakte Form der DRUDESchen Dispersionsformeln.

Die DRUDESche Theorie liefert für die optischen Konstanten und das Reflexionsvermögen der Metalle die folgenden Dispersionsformeln [2], [5]:

$$a = n^2 - k^2 = 1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_1} \right)^2 \frac{1}{1 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_2} \right)^2}, \quad (1)$$

$$b = 2nk = \frac{\lambda}{\lambda_2} \left(\frac{\lambda}{\lambda_1} \right)^2 \frac{1}{1 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_2} \right)^2}, \quad (2)$$

$$R = \frac{\sqrt{a^2 + b^2} + 1 - \sqrt{2(\sqrt{a^2 + b^2} + a)}}{\sqrt{a^2 + b^2} + 1 + \sqrt{2(\sqrt{a^2 + b^2} + a)}}. \quad (3)$$

Nach (1), (2) und (3) hängen die optischen Eigenschaften nur von zwei stofflichen Parametern λ_1 und λ_2 ab, die als die charakteristischen Wellenlängen der Metalle bezeichnet werden. Die Größen λ_1 und λ_2 hängen ihrerseits nach

$$\lambda_1^2 = \frac{\pi m c^2}{N \cdot e^2} \quad (4)$$

und

$$\lambda_2 = \frac{2}{c \cdot \varrho_0} \cdot \lambda_1^2 \quad (5)$$

(m = Masse des Elektrons; e = Ladung des Elektrons; c = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum; λ = Lichtwellenlänge im Vakuum; N = Anzahl freier Metallelektronen pro cm^3 ; ϱ_0 = spezifischer Gleichstromwiderstand) nur von der Anzahl N freier Elektronen und dem Gleichstromwiderstand ϱ_0 des Metalls ab. Rechnet man in (4) und (5) die Konstanten aus und setzt die Anzahl N freier Elektronen pro cm^3 gleich der Anzahl A der Atome pro cm^3 , multipliziert mit der Anzahl N_0 freier Elektronen pro Atom, so erhält man

$$\lambda_1^2 = 1,11 \cdot 10^{21} \cdot \frac{1}{A \cdot N_0} \quad (6)$$

und

$$\lambda_2 = 0,60 \cdot 10^2 \cdot \frac{\lambda_1^2}{\varrho_0}, \quad (7)$$

wenn man ϱ_0 in $[\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}]$ und die Wellenlängen in $[\mu = 10^{-4} \text{ cm}]$ mißt. Die Bestimmung von λ_1 erfolgt experimentell: Für kleine Wellenlängen ($\lambda \ll \lambda_2$) geht (1) in

$$n^2 - k^2 = 1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_1} \right)^2 \quad (8)$$

über, da $1 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_2} \right)^2$ dann nahezu gleich 1 wird. Da für alle Metalle λ_2 stets über 20 bis 30 μ liegt, gilt (8) bereits unterhalb 2 μ mit ausreichender Genauigkeit (unter 1%). Mißt man also im genannten Spektralgebiet n und k , so ergibt sich λ_1 mit (8) aus

$$\lambda_1^2 = \frac{\lambda^2}{1 - n^2 + k^2}. \quad (9)$$

Für die Edelmetalle und Aluminium erhält man für λ_1 nach (9) und für die Anzahl N_0 freier Elektronen pro Atom nach (6) die Tabelle 1.

Tabelle 1.

Metalle	Cu	Ag	Au	Al
λ_1 [μ]	0,17	0,15	0,16	0,175
N_0	0,5	0,8	0,7	0,6

Die Größenordnung der so gefundenen Anzahl freier Elektronen steht in Übereinstimmung mit der, die z. B. bei der Bestimmung durch den HALL-Effekt erhalten wird, was allgemein als eine gute Bestätigung der DRUDESchen Theorie gilt, sowie der Tatsache, daß jedes Metallatom ungefähr ein freies Elektron liefert.

Rechnet man mit dem so erhaltenen Wert für λ_1 nach (7) auch λ_2 aus, so erhält man für die Edelmetalle und Aluminium die Werte der Tabelle 2.

Tabelle 2.

Metalle	Cu	Ag	Au	Al
ϱ_0 [$10^{-2} \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$]	1,55	1,49	2,04	2,40
λ_2 [μ]	108	90	73	75

Mit Hilfe der Werte λ_1 und λ_2 aus den Tabellen 1 und 2 sollte man bei Gültigkeit der DRUDESchen Theorie nach (1), (2) und (3) die Reflexionsspektren der Metalle erhalten.

2. Näherungen der DRUDESchen Theorie.

a) Näherung für $2\lambda_1 < \lambda < \lambda_2/10$ (Näherung N_1).

Ist in Gl. (1) und (2) $\lambda < \lambda_2/10$ (was, wie erwähnt, für $\lambda < 2\mu$ stets der Fall ist), so gilt statt (1) und (2) mit mindestens 1% Genauigkeit:

$$a = n^2 - k^2 = 1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right)^2, \quad (10)$$

$$b = 2nk = \frac{\lambda}{\lambda_2} \left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right)^2. \quad (11)$$

Für $\lambda > 2\lambda_1$ ist $a < 0$ und $|b| \ll |a|$, so daß mit wenigen Prozent Genauigkeit

$$\sqrt{a^2 + b^2} \approx |a| \left(1 + \frac{b^2}{2a^2}\right) \quad (12)$$

gilt. Setzt man das Absorptionsvermögen des Metalls $A = 1 - R$, so wird mit (3)

$$A = \frac{2 \left| 2(a^2 + b^2 + a) \right|}{\left| a^2 + b^2 + 1 \right| + \left| 2(a^2 + b^2 + a) \right|}. \quad (13)$$

Durch Einsetzen von (12) in (13) erhält man unter Berücksichtigung von $a = -|a|$ und $|b| \ll |a|$

$$A = \frac{2b}{\sqrt{a} (a + 1)}. \quad (14)$$

Wegen $|a| = \left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right)^2 - 1$ gilt $a + 1 = \left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right)^2$. Mit (11) $b = \left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right)^2 \cdot \frac{\lambda}{\lambda_2}$ gewinnt man also schließlich die Näherung

$$A = \frac{2\lambda}{\lambda_2 \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right)^2 - 1 \right]}. \quad (15)$$

b) Näherung für $\lambda = \lambda_1$ (Näherung N_2).

Für $\lambda = \lambda_1$ wird in (10): $a = 0$. Für das Absorptionsvermögen A gilt somit nach (13)

$$A = \frac{2\sqrt{2b}}{b + 1 + \sqrt{2b}}. \quad (16)$$

Berücksichtigt man, daß für $\lambda = \lambda_1$ nach (11) $b = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$, λ_1 aber für fast alle Metalle kleiner als $0,5 \mu$ und λ_2 größer als 25μ ist, so gilt also $b < 0,02$ und damit auf 2% genau die Näherung

$$A = \frac{2\sqrt{2b}}{1 + \sqrt{2b}} = \frac{2}{1 + \sqrt{\frac{\lambda_2}{2\lambda_1}}}. \quad (17)$$

c) Näherung für $\lambda < \frac{\lambda_1}{2}$ (Näherung N_3).

Für $\lambda < \lambda_1$ ist $a > 0$, also $a = |a|$. Ist $\lambda < \lambda_1/2$, so gilt nach (10): $a > 0,75$, während nach (11) wegen $\lambda_1/\lambda_2 < 0,02$ dagegen $b < 0,005$ ist. Es darf also wegen $b \ll a$

$$\sqrt{b^2 + a^2} = a \quad (18)$$

und schließlich

$$A = \frac{4 \cdot \frac{\lambda}{a}}{a + 2\sqrt{a} + 1} \left(a = 1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right)^2 \right) \quad (19)$$

gesetzt werden.

Diese Näherung enthält nur noch λ_1 . Sie entspricht dem Verhalten vollständig freier Elektronen.

d) Vergleich und weitere Näherungen.

In Fig. 1 sind die Näherungen N_1 , N_2 und N_3 im Vergleich zum wahren Verlauf (gestrichelt) aufgezeichnet. Die Näherung N_1 stimmt

oberhalb $2\lambda_1$ mit der wahren Kurve vollständig überein, läuft aber für $\lambda \rightarrow \lambda_1$ zunehmend nach $-\infty$ weg. An dieser Stelle λ_1 tritt N_2 in Kraft. Diese Näherung liefert für $\lambda - \lambda_1$ auf 2% genau den Wert von R . Unterhalb λ_1 läuft die wahre Kurve in die Näherung N_3 aus. Diese gibt für $\lambda = 0$ wegen $a = 1$ den richtigen Grenzwert $A = 1$, während sie für $\lambda = \lambda_1$ statt N_2 den Wert $A = 0$ angibt.

Neben diesen Näherungen für kurze Wellenlängen gibt es die bereits seit langem bekannten Näherungen von FÖRSTERLING, MOTT und ZENER

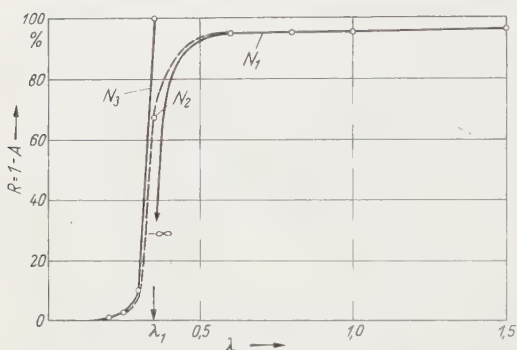


Fig. 1. Reflexionsvermögen eines Metalls. $\lambda_1 = 0,35 \mu$; $\lambda_2 = 25 \mu$.

sowie von HAGEN und RUBENS für größere Wellenlängen. Für $\lambda \gg \lambda_2$ gilt $|a| \ll b$ und somit $|n^2 - k^2| \ll 2nk$. Hieraus folgt

$$n \approx k \approx \sqrt{\frac{\lambda \cdot \lambda_2}{2 \cdot \lambda_1^2}}, \quad (20)$$

und schließlich, wie an anderer Stelle [3] gezeigt wurde,

$$R = 1 - 2 \sqrt{\frac{2\lambda_1^2}{\lambda \cdot \lambda_2}}. \quad (21)$$

Da nach (5) $\lambda_2 \sim \lambda_1^2$ ist, fällt der Einfluß von λ_1 hier völlig heraus, und man erhält schließlich

$$R = 1 - 2 \sqrt{\frac{c \cdot \epsilon_0}{\lambda}} \quad (\text{HAGEN-RUBENSSCHE Beziehung}). \quad (22)$$

Da λ_2 meist über 20μ liegt, sollte diese Näherung erst weit über 50μ gültig werden; sie ist jedoch erfahrungsgemäß bis zu 10μ herab erfüllt, was von MOTT und ZENER [2] für rein zufällig gehalten wird.

Für $2\lambda_1 < \lambda < \lambda_2/10$ war die Näherung N_1 :

$$A = \frac{2\lambda}{\lambda_2 \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_1} \right)^2 - 1 \right]} \quad (15)$$

abgeleitet worden. Ist $\lambda > 5\lambda_1$, so gilt mit 2% Genauigkeit $\left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_1} \right)^2 - 1 \right] = \frac{\lambda}{\lambda_1}$ und damit die von FÖRSTERLING [7] 1912 und unabhängig davon auf andere Art 1934 von MOTT und ZENER [2] abgeleitete Näherung

$$A = \frac{2\lambda_1}{\lambda_2} \quad (\text{FÖRSTERLINGSCHE Beziehung}). \quad (23)$$

Als Gesamtheit der Näherungen für die DRÜDESche Theorie erhält man also schließlich die Tabelle 3, die vor allem auch zeigen soll, daß die Temperaturabhängigkeit des Absorptionsvermögens, das (wegen der Temperaturunabhängigkeit von N_0 und λ_1) vor allem durch die von λ_2

und ϱ_0 gegeben ist, bis zu $\lambda = \lambda_1$ herab äußerst stark sein müßte, soweit die DRUDESche Theorie gültig ist.

Die Fig. 2 und 3 zeigen mit den Formeln (15), (17) und (19) errechnete Metallreflexionsspektren, die die Abhängigkeit des optischen Verhaltens von λ_1 und λ_2 sowie wegen

$$\lambda_2 \sim \frac{1}{\varrho_0} \sim \frac{1}{T} \quad (24)$$

von der Temperatur (Fig. 3) deutlich erkennen lassen.

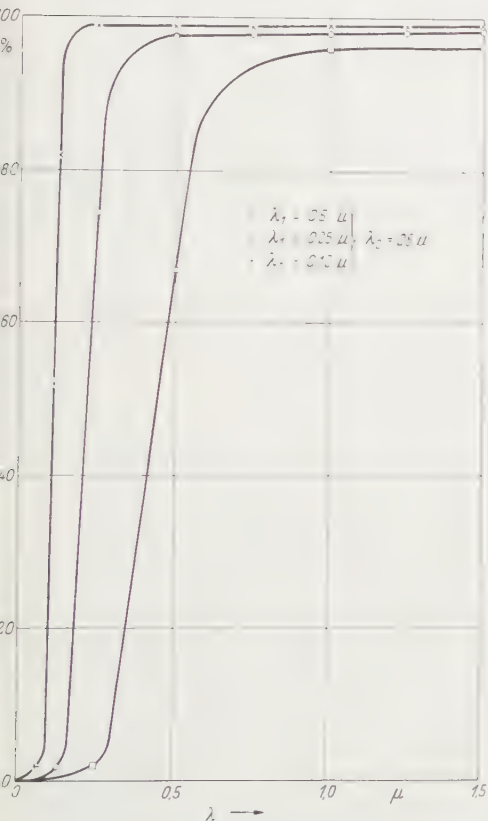


Fig. 2. Einfluß von λ_1 auf das spektrale Reflexionsvermögen.

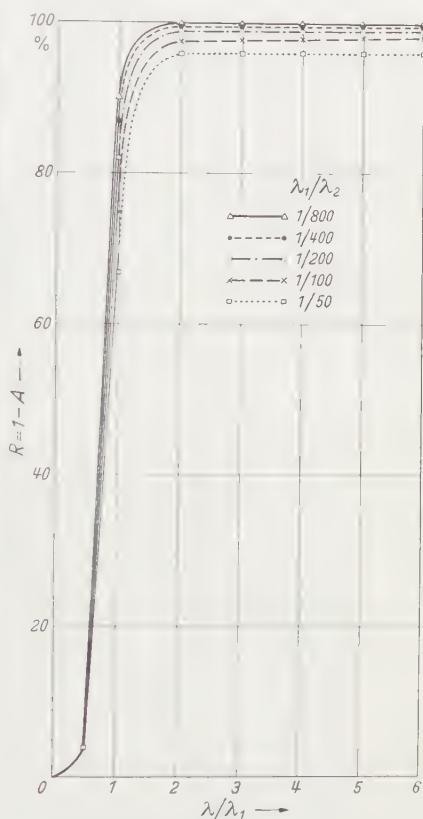


Fig. 3. Einfluß von λ_2 auf das spektrale Reflexionsvermögen.

Wie an anderen Stellen gezeigt wurde, kann die Fig. 3 entsprechende Temperaturabhängigkeit nur an Aluminium, den Alkalien und gewissen Legierungen (Mg, Al) festgestellt werden [2], [5], [6]. Das bedeutet, daß die Metalle außer den erwähnten, selbst die Edelmetalle nicht, bis zum Kurzwelligen hin die DRUDESche Theorie erfüllen können. Über die dort einsetzenden Absorptionsmechanismen wurde kürzlich an dieser Stelle eingehender berichtet [8].

Tabelle 3. Übersicht über die DRUDESche Theorie und ihre Näherungen.

Spektralgebiet	Absorptionsvermögen	Abhängigkeit vom Widerstand	Bemerkungen
	$A = \frac{2 \sqrt{2} (\sqrt{a^2 + b^2} + a)}{\sqrt{a^2 + b^2} + 1 + \sqrt{2} (\sqrt{a^2 + b^2} + a)}$		DRUDESche Dispersionsformeln
Gesamtes	$a = 1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right)^2 \frac{1}{1 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_2}\right)^2}$ $b = \frac{\lambda}{\lambda_2} \left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right)^2 \frac{1}{1 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_2}\right)^2}$	$\lambda_2 \sim \frac{1}{\varrho_0}$	$\lambda_1 = \text{const.} \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{\varrho_0}}$ $\lambda_2 = \text{const.} \cdot \frac{\lambda}{\varrho_0}$
$\lambda \gg \lambda_2 (?)$	$A = 2 \sqrt{\frac{2 \lambda_1^2}{\lambda \lambda_2}}$	$A \sim \sqrt{\varrho_0}$	HAGEN-RUBENSSche Beziehung
$2 \lambda_1 < \lambda < \lambda_2/10$	$A = \frac{2 \lambda}{\lambda_2 \sqrt{\left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right)^2 - 1}}$	$A \sim \varrho_0$	
$5 \lambda_1 < \lambda < \lambda_2/10$	$A = \frac{2 \lambda_1}{\lambda_2}$	$A \sim \varrho_0$	FÖRSTERLING-MOTT-ZENERSche Beziehung
$\lambda = \lambda_1$	$A = \frac{2}{1 + \sqrt{\frac{\lambda_2}{2 \lambda_1}}}$	$A = \frac{2}{1 + \text{const.} \cdot \frac{1}{\sqrt{\varrho_0}}}$	
$\lambda < \lambda_1/2$	$A = \frac{4 \cdot a }{a + 2 \sqrt{a + 1}}$ $a = 1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right)^2$	keine	

Literatur.

- [1] DRUDE, P.: Phys. Z. **1**, 161 (1900). — [2] MOTT, N. F., and C. ZENER: Proc. Cambridge Philos. Soc. **30**, 249 (1934). — [3] FRÖHLICH, H.: Elektronentheorie der Metalle. Berlin: Springer 1936. — [4] WEISS, K.: Ann. Physik (6) **2**, 1 (1948). — [5] VOGT, E.: Ann. Physik (6) **3**, 82 (1948). — [6] GRASS, G.: Z. Metallkde. **45**, 9, 238 (1954). — [7] FÖRSTERLING, K.: Ann. Phys. (4) **40**, 210 (1912). — [8] JOOS, G., u. A. KLOPPER: Z. Physik **138**, 251 (1954).

Duisburg-Wanheim, Mannesmann-Forschungsinstitut G.m.b.H.

Zum Leuchtmechanismus von Zinkoxydphosphoren.

Von

H. GOBRECHT, DIETRICH HAHN und K. SCHEFFLER.

Mit 4 Figuren im Text.

(Eingegangen am 5. Juni 1954.)

Es wird die Abklingung der ultravioletten und grünen Emissionsbande von ZnO bei Anregung mit Elektronenstrahlen untersucht. Diese verläuft bei beiden Banden exponentiell mit den Zeitkonstanten $\tau_{UV} = 2,7 \mu\text{sec}$ und $\tau_{\text{Grün}} = 4,5 \mu\text{sec}$. Bei Anregung mit langwelligem UV-Licht verläuft die Abklingung der grünen Bande bei höherer Temperatur gleichfalls exponentiell ($\tau = 80 \mu\text{sec}$), ab -60° treten jedoch Abweichungen vom exponentiellen Abklingverlauf auf. Ein Thermolumineszenzmaximum wird bei 118°K gefunden. Der Temperaturverlauf der Lumineszenz (Quantenausbeute) ist von der Erregungsintensität unabhängig, was mit einem Rekombinationsleuchtmechanismus schwer zu vereinbaren ist. In der Diskussion über den Leuchtmechanismus wird auf eine gewisse Analogie mit den Lumineszenzeigenschaften von Bariumplatincyranür hingewiesen.

1. Problemstellung.

In einer früheren Arbeit (GOBRECHT, HAHN und DAMMANN [1]) wurde die Abklingung der Lumineszenz von Zinkoxyd nach Anregung mit Kathodenstrahlen untersucht und gefunden, daß die Gesamtlumineszenz hyperbolisch mit dem Hyperbelexponenten 0,5 abklingt. Diese Messungen wurden nach Verbesserung der Meßapparatur und der Auswertmethode wiederholt; außerdem wurden die beiden Emissionsbanden, die das Zinkoxyd bei Anregung mit Elektronenstrahlen besitzt, durch Filter getrennt. Bei der Wiederholungsmessung ergab sich eine exponentielle Abklingung beider Banden, die uns veranlaßte, die Abklingung bei Anregung mit ultraviolettem Licht (UV) und die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz gleichfalls zu untersuchen, um experimentelles Material zur Bestimmung des Leuchtmechanismus zu sammeln. Die aus der Literatur bekannte und in einer früheren Arbeit bestätigte hohe elektrische Leitfähigkeit und Photoleitfähigkeit (GOBRECHT, HAHN und KÖSEL [2]), sowie das Auftreten einer Thermolumineszenz scheint ja das Zinkoxyd in die Klasse der Phosphore mit Rekombinationsleuchtmechanismus einzuordnen. Nach dem vorliegenden experimentellen Befund möchten wir dies jedoch nicht mehr für ganz sicher halten.

2. Experimentelles.

Es wurde im wesentlichen die in [1] angegebene Meßanordnung, die im Prinzip auf SCHLEEDE und BARTELS [3] zurückgeht, benutzt. Ein

Kathodenstrahlrohr mit elektromagnetischer Fokussierung diente zur Anregung der Leuchtstoff-Suspensionsschichten. Mittels einer Gasschleuse konnten die Schichten leicht ausgewechselt werden. Die Lumineszenzintensität (Strahlungsstärke) wurde mit Hilfe einer Photozelle mit Sekundärelektronenvervielfachung (Multiplier) gemessen, wodurch die Empfindlichkeit der Meßanordnung gegenüber der früheren erheblich gesteigert werden konnte. Der Photostrom des Multipliers wurde über einen kapazitätsarm angepaßten Vorverstärker dem Arbeitswiderstand eines Oszillographen mit eingebautem Breitbandverstärker zugeführt. Die Bandbreite des Verstärkers betrug 8 MHz, so daß auch hinsichtlich der kleinsten meßbaren Abklingzeit eine wesentliche Verbesserung erzielt werden konnte.

Für die Abklingmessung mit UV-Anregung wurde das in einer früheren Arbeit (GOBRECHT, HAHN und GRETZINGER [4]) beschriebene Topfphosphoroskop benutzt. Der Leuchtstoff wurde auf eine heiz- und kühlbare Kupferunterlage im Vakuum gebracht, wie sie gleichfalls in [4] verwendet wurde, so daß seine Temperatur für die Messung der Abklingung, der Lumineszenzintensität bei verschiedener Erregungsintensität und der Thermolumineszenz variiert werden konnte.

Die Zinkoxydleuchtstoffe wurden entweder durch reduzierendes Glühen von Zinkoxyd bei etwa 1000° hergestellt (im folgenden dann als ZnO/ZnO bezeichnet), oder aus Zinkcarbonat bzw. Zinksulfid durch Glühen bei 900 bis 1000° mit anschließendem kurzen Reduzieren (ZnO/ZnCO_3 bzw. ZnO/ZnS) präpariert. Das Reduzieren erhöhte in jedem Falle die Lumineszenzintensität erheblich. Jedoch zeigten die aus Zinkoxyd hergestellten Substanzen, wie schon von SHRADER und LEVERENZ [5] angegeben, bei Anregung mit Kathodenstrahlen eine Emission im langwelligen UV und eine grüne Emission, während die Substanzen, die aus Zinkcarbonat bzw. aus Zinksulfid gewonnen wurden, nur die grüne Emissionsbande besaßen. Die Erhöhung der Meßempfindlichkeit erlaubte die Trennung der einzelnen Emissionsbanden und die Ausmessung ihrer jeweiligen Abklingung.

3. Die Abklingung nach Elektronenstrahlanregung.

Mit der oben beschriebenen Meßanordnung wurden zunächst ZnO/ZnO-Phosphore mit zwei Emissionsbanden (UV und Grün) untersucht. Die Rechteckimpulse der Kathodenstrahlanregung, sowie ihre Verzerrung durch die Abklingung des Leuchtstoffes sind in [1] ausführlich wiedergegeben, so daß hier nur darauf verwiesen werden soll. An gleicher Stelle wurde eingehend über die Auswertung dieser Oszillogramme berichtet. Die Auswertung konnte noch dadurch verbessert werden, daß bei den meisten Abklingoszillogrammen längere Anrempausen eingehalten wurden, so daß sich die Lage der x -Achse aus den Oszillogrammen selbst

bestimmen ließ. Hierdurch ließ sich die Zuverlässigkeit der Auswertung beträchtlich erhöhen. Fig. 1 gibt die erhaltenen Abklingkurven eines ZnO/ZnO -Phosphors wieder, und zwar die Abklingung der UV-Bande, der grünen Bande und der Gesamtlumineszenz. Es ist deutlich zu erkennen, daß beide Banden eine exponentielle Abklingung besitzen, deren Zeitkonstante allerdings verschieden ist. Die Abklingung verläuft nach der Funktion $I = I_0 \exp(-t/\tau)$, und man entnimmt den Diagrammen, daß $\tau_{\text{UV}} = 2,7 \mu\text{sec}$ kleiner ist als $\tau_{\text{Grün}} = 4,3 \mu\text{sec}$. Die Abklingkurve der Gesamtlumineszenz verläuft in der halblogarithmischen Darstellung

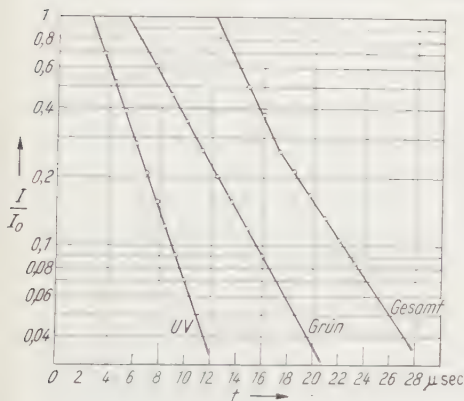


Fig. 1. Die Abklingung von UV-Bande, der grünen Bande und der Gesamtlumineszenz von ZnO/ZnO bei Anregung mit Kathodenstrahlen.

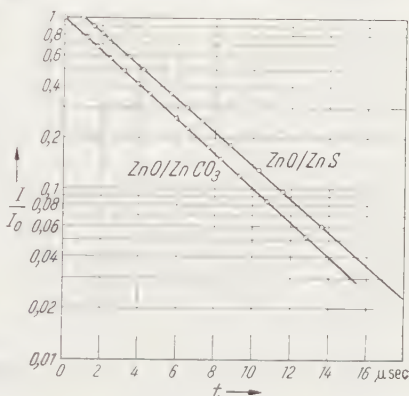


Fig. 2. Die Abklingung der grünen Emissionsbande von ZnO/ZnS und ZnO/ZnCO_3 bei Anregung mit Kathodenstrahlen.

nicht in Form einer Geraden, wodurch in der früheren Untersuchung I der Schluß gezogen wurde, daß es sich um eine hyperbolische Abklingung handeln müsse. Die Krümmung ergibt sich jedoch durch die Überlagerung der exponentiellen Abklingkurven der beiden Emissionsbanden; in Fig. 1 ist die gekrümmte Kurve durch zwei Geraden ersetzt, die angenähert einen exponentiellen Anfangsabklingverlauf (bevorzugt UV-Emission) und einen exponentiellen Endabklingverlauf (bevorzugt Grün-Emission) ergeben.

Fig. 2 zeigt die Abklingkurve der aus Zinksulfid bzw. Zinkcarbonat hergestellten Zinkoxydphosphore, die, wie schon erwähnt, nur die grüne Lumineszenz aufweisen. Es ist deutlich die exponentielle Abklingung zu erkennen, die bei ZnO/ZnS eine Zeitkonstante $\tau = 4,6 \mu\text{sec}$, bei ZnO/ZnCO_3 eine Zeitkonstante $\tau = 4,5 \mu\text{sec}$ besitzt.

In Tabelle 1 sind die Meßergebnisse an drei ZnO/ZnO -Phosphoren, sowie den ZnO/ZnS - und ZnO/ZnCO_3 -Phosphoren zusammengestellt. Beim ersten ZnO/ZnO -Präparat wurde außerdem die Tastfrequenz variiert, um die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit des Verfahrens abzuschätzen.

Tabelle 1. Zeitkonstanten der exponentiellen Abklingung verschiedener Zinkoxyd-phosphore nach Kathodenstrahlanregung.

Präparat	Periodendauer in μsec	Erregungsdauer in μsec	τ_{UV} in μsec	$\tau_{Gr\ddot{u}n}$ in μsec
ZnO/ZnO Nr. 1 .	133	26	2,7	4,3
	89	50	2,7	4,4
	33	7	2,7	3,9
ZnO/ZnO Nr. 2 .	133	26	2,8	6,0
ZnO/ZnO Nr. 3 .	133	26	2,7	4,0
ZnO/ZnCO ₃ . . .	133	26		4,6
ZnO/ZnS	133	26		4,5

Man kann der Tabelle 1 entnehmen, daß die Zeitkonstante der UV-Bande bei allen Präparaten sehr gut übereinstimmt, dagegen ist die Zeitkonstante der grünen Bande von Präparat zu Präparat etwas unterschiedlich. τ_{UV} ist jedoch stets kleiner als $\tau_{Gr\ddot{u}n}$ worauf auch schon SHRADER und LEVERENZ [5] hingewiesen haben. Allerdings ist der von uns erhaltene Wert für τ_{UV} etwa um eine Zehnerpotenz größer, als er von diesen Autoren geschätzt wird, was sicherlich durch die Verschiedenheit der Präparate bedingt ist.

Die in [1] erhaltenen Ergebnisse an Zinkoxyd befinden sich mit den jetzt erhaltenen Meßwerten für die Abklingung der *Gesamtlumineszenz* in guter Übereinstimmung. Am Beispiel eines Calciumwolframatphosphors läßt sich die Reproduzierbarkeit der jetzigen Messungen mit den früheren gleichfalls zeigen: Die Abklingung von Calciumwolframat ergab sich wiederum als exponentiell mit einer Zeitkonstanten von 8,4 μsec , während sich in [1] bei einem anderen Präparat eine Zeitkonstante von 25 μsec ergeben hatte. Das ist, in Anbetracht der verschiedenen Präparate, eine recht gute Übereinstimmung.

4. Die Abklingung nach UV-Anregung.

Es wurden Abklingmessungen bei verschiedenen Temperaturen nach Anregung mit langwelligem UV (vorwiegend die Hg-Linie $\lambda = 366 \text{ m}\mu$) mit dem Topfphosphoroskop durchgeführt. Sie sind in Fig. 3 wiedergegeben und man sieht, daß die Abklingung auch hier exponentiell verläuft und eine Zeitkonstante $\tau = 80 \mu\text{sec}$ besitzt. Bei tieferer Temperatur treten deutlich sichtbare Abweichungen vom experimentiellen Abklingverlauf auf, die auf die Mitwirkung der Haftstellen bei der Abklingung zurückzuführen sein dürften. Bereits von GARLICK und WILKINS [6] wurden Abklingoszillogramme bei UV-Anregung und verschiedenen Temperaturen angegeben. In Übereinstimmung mit diesen Autoren beginnt sich auch bei unseren Messungen bei -60°C der Einfluß der Haftstellen bei der Abklingung zu zeigen, allerdings bleibt er, wie Fig. 3 zeigt, auch bei noch tieferen Temperaturen bestehen.

Bemerkenswert ist, daß die Zeitkonstante der grünen Emissionsbande — denn nur diese tritt bei Anregung mit UV-Licht auf — um mehr als eine Zehnerpotenz größer ist als bei Anregung mit Kathodenstrahlen. Dies tritt jedoch bei fast allen Phosphoren auf und ist durch den verschieden intensiven Anregungsvorgang erklärbar. Als Beispiel sei hier Bariumplatincyanür erwähnt, welches gleichfalls exponentiell abklingt und nach unseren Messungen bei Anregung mit Kathodenstrahlen eine Zeitkonstante $\tau = 4,1 \mu\text{sec}$ besitzt, während bei Anregung mit langwelligem UV die Zeitkonstante $\tau = 90 \mu\text{sec}$ beträgt. Es ist also auch hier die Zeitkonstante der Abklingung nach UV-Anregung um mehr als eine Zehnerpotenz größer. Bariumplatincyanür zeigt auch sonst gewisse Ähnlichkeiten mit Zinkoxyd, worauf weiter unten noch hingewiesen werden wird.

5. Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz.

Um eine Entscheidung über den Leuchtmechanismus von Zinkoxyd zu fällen, wurde die Strahlungsstärke der Lumineszenz (abgekürzt Lumineszenzintensität genannt, praktisch mit der Quantenausbeute identisch) in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Intensitäten (Strahlungsstärken) des anregenden UV-Lichts untersucht. Die Anregungsintensitäten verhielten sich wie 1:10:210 und ändern, wie Fig. 4 zeigt, den Temperaturverlauf der Lumineszenz nicht. Der RIEHL-Effekt, d. h. das Einsetzen einer Temperatúrauslöschung bei höheren Temperaturen mit wachsender Erregungsintensität, fehlt also.

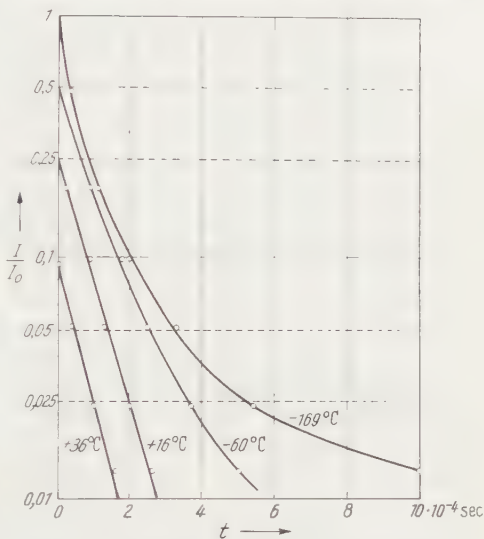


Fig. 3. Die Abklingung der grünen Emissionsbande von ZnO/ZnO bei Anregung mit langwelligem UV.

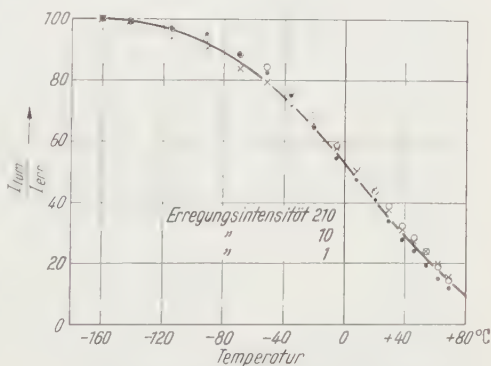


Fig. 4. Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzintensität (Quantenausbeute) bei verschiedenen Intensitäten des anregenden UV-Lichtes. ● Erregungsintensität 210; × Erregungsintensität 10; ○ Erregungsintensität 1.

Diese Messungen wurden mehrmals bei verschiedenem Verhältnis der Erregungsintensität und verschiedenen Zinkoxydpräparaten mit stets gleichem Ergebnis wiederholt.

Dagegen ergab die Messung der Thermolumineszenz ein deutliches (GLOW-)Maximum bei 118°K , was in recht guter Übereinstimmung mit dem von GARLICK und WILKINS [6] angegebenen (GLOW-)Maximum bei 130°K ist. Ein zweites (GLOW-)Maximum bei 190°K , welches diese Autoren angeben, konnten wir bei unserem Präparat allerdings nicht entdecken. REBOUL [7] findet unter den gleichen Versuchsbedingungen wie bei uns ein (GLOW-)Maximum bei 154°K ; außerdem gibt er für die Abklingung nach Röntgenstrahlanregung, die gleichfalls exponentiell verläuft, Zeitkonstanten an, die sich in guter Übereinstimmung mit unseren Werten befinden.

6. Diskussion.

Die gute elektrische Leitfähigkeit und die Photoleitfähigkeit, welche aus der Literatur hinreichend bekannt ist (MOLLWO und STÖCKMANN [8], sowie [2]) ferner das auch von uns bestätigte Auftreten einer Thermolumineszenz ließen es bisher als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß Zinkoxyd ein Leuchtstoff mit Rekombinationsleuchtmechanismus, ähnlich wie Zinksulfid, ist. Seine Leuchtfähigkeit wurde einer Eigenaktivierung durch überschüssiges Zink zugeschrieben, worauf die Präparation durch reduzierendes Glühen ja auch hinweist. Die beobachtete exponentielle Abklingung würde sich in dieses Bild noch einordnen lassen, zumal ja bei tiefer Temperatur ein sehr deutliches Abweichen vom Exponentialgesetz auftritt. Das Fehlen des RIEHL-Effektes überrascht jedoch und ist mit einem Rekombinationsleuchtmechanismus im allgemeinen schwer zu vereinbaren. Es ließe sich nach einer Bemerkung von I. BROSER aber vielleicht folgendermaßen verstehen: Durch den hohen Dunkelstrom des Zinkoxyds ist die Zahl der Elektronen im Leitfähigkeitsband bereits so groß, daß der Zuwachs an Photoelektronen dagegen kaum ins Gewicht fällt. Der Photostrom beträgt nach [2] etwa 1 bis 2% des Dunkelstromes, so daß die Elektronenkonzentration ziemlich konstant ist und auch durch eine Variation der Erregungsintensität kaum beeinflußt wird.

Mit einem monomolekularen Leuchtmechanismus — etwa wie bei einem Reinstoffphosphor, z. B. wie die Uranylverbindungen und Alkalipolysulfide [4] — lassen sich nämlich die bekannten Halbleitereigenschaften und die gute Photoleitfähigkeit nur schwer vereinbaren. Die Thermolumineszenz und die Abweichung von der exponentiellen Abklingung bei tieferer Temperatur ließen sich vielleicht noch durch metastabile Zustände im Leuchtzentrum erklären. Auf Reinstoffphosphoreigenschaften könnte vielleicht eine gewisse Analogie zu Bariumplatincyänür,

das ja allgemein als Reinstoffphosphor gilt, hindeuten: Dieses hat auch, wie in früheren Arbeiten gezeigt ([2] und [9]), eine beträchtliche Photoleitfähigkeit, zeigt Thermolumineszenz mit einem (GLOW-)Maximum, welches wir bei 110° K messen konnten, und klingt sowohl bei Anregung mit Kathodenstrahlen wie langwelligem UV exponentiell ab.

Es wäre unserer Meinung nach jedoch sehr gewagt, Zinkoxyd etwa als Reinstoffphosphor anzusprechen. Weitere Untersuchungen werden vielmehr zeigen, ob das Fehlen des RIEHL-Effektes, wie oben angedeutet, erklärt werden kann und Zinkoxyd in die Klasse der Rekombinationsleuchtstoffe einzuordnen ist. Immerhin glauben wir, das vorhandene experimentelle Material zur Diskussion über den Leuchtmechanismus des Zinkoxyds zur Verfügung stellen zu sollen.

Für wertvolle Hilfe bei den Messungen haben wir Herrn Dipl.-Ing. B. GRETZINGER, für viele wichtige Ratschläge bei dem Aufbau der Oszillographenmeßapparatur Herrn Dipl.-Ing. H.-P. BARTHELT herzlich zu danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gebührt unser Dank für wertvolle finanzielle Hilfe.

Literatur.

- [1] GOBRECHT, H., D. HAHN u. H. DAMMANN: Z. Physik **132**, 239 (1952). — [2] GOBRECHT, H., D. HAHN u. H.-J. KÖSEL: Z. Physik **136**, 57 (1953). — [3] SCHLEEDER, A., u. BARTELS: Z. techn. Phys. **19**, 364 (1938). — [4] GOBRECHT, H., D. HAHN u. B. GRETZINGER: Z. Physik (im Druck). — [5] SHRADER, R. E., and H. W. LEVERENZ: J. Opt. Soc. Amer. **37**, 939 (1947). — [6] GARLICK, G. F. I., and M. F. H. WILKINS: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **184**, 408 (1945). — [7] REBOUL, T. T.: Phys. Rev. **91**, 229 (1953). — [8] MOLLWO, E., u. F. STÖCKMANN: Ann. Physik **3**, 223, 230, 240 (1948). — [9] GOBRECHT, H., D. HAHN u. H.-J. KÖSEL: Z. Physik **136**, 285 (1953).

Berlin-Charlottenburg, II. Physikalisches Institut der Technischen Universität.

Zum Übergangseffekt der Nukleonenkomponente in Blei und Kohle.

Von

K. H. LINDENBERGER und P. MEYER.

Mit 13 Figuren im Text.

(Eingegangen am 21. Juni 1954.)

Es wird eine Doppelionisationskammer beschrieben, die es gestattet in Verbindung mit einer geeigneten elektronischen Anordnung Kernprozesse zu zählen, die von der kosmischen Strahlung im Kammergas ausgelöst werden. Die Kammer ist mit reinstem Argon von 100 Atm Druck gefüllt und hat ein wirksames Volumen von 900 cm³. Sie wurde verwendet, um die Absorption der sternerzeugenden Strahlung in Blei und in Kohle zu untersuchen.

Die Messung mit Bleiabsorbern zeigte ein Übergangsmaximum bei etwa 1 cm Blei, für größere Absorberdicken ergab sich eine Absorptionsschicht von 320 ± 50 g cm⁻². Bei den Messungen mit Kohleabsorbern wurde ein Übergangsmaximum bei 25 cm Kohle gefunden.

1. Einleitung.

Nach unseren heutigen Vorstellungen entwickelt sich die Nukleonenkomponente der kosmischen Strahlung in einer Kaskade aufeinanderfolgender Kernprozesse. In den letzten Jahren wurden eine ganze Reihe von Experimenten durchgeführt um die Absorbierbarkeit der Strahlung zu untersuchen, die diese Kernprozesse auslöst. Dabei zeigte sich wiederholt, daß die Intensität der Strahlung nicht nach einem einfachen Exponentialgesetz mit der Schichtdicke des Absorbers abnimmt, sondern bei bestimmten Dicken Intensitätsmaxima auftreten. Als Nachweisgerät wurde bei diesen Beobachtungen meist die photographische Emulsion verwendet, in der sich ein Kernprozeß als „Stern“ abbildet. Außerdem haben BRIDGE, HAZEN, ROSSI und WILLIAMS ähnliche Messungen mit Stoßionisationskammern [*Br 49*] durchgeführt, während TREIMAN und FONGER [*Tr 52*] sowie HOGREBE [*Ho 52*] Neutronenzählrohre zum Nachweis der Kernprozesse benutzten. Die Ergebnisse der uns bekannten Absorptionsmessungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Absorption der auslösenden Strahlung mit einer neuen, von den bisherigen stark abweichenden Methode untersucht. Wir wollten dadurch klären, ob das von den anderen Autoren gefundene abnormale Verhalten der Absorptionskurve eine wesentliche Eigenschaft der auslösenden Höhenstrahlkomponente ist, oder ob es nur durch die spezielle Versuchsanordnung, d.h. durch die Geometrie von Absorber und Detektor, hervorgerufen wird.

Tabelle 1. *Übergangsmaxima bei Kernprozessen.*

Autor	Material	Lage der Maxima	Detektor
SCHOPPER, HÖCKER und RÖSSLE [<i>Scho 51</i>]	Pb	1,2 und 20 cm	photographische Emulsion
	Fe	4,5 cm	
	C	20 cm	
MALASPINA, MERLIN, PIERUCCI und ROSTAGNI [<i>Ma 50</i>]	Pb	1 cm	photographische Emulsion
	Al	2 cm	
BERNARDINI, CORTINI und MANFREDINI [<i>Be 49</i>]	Pb	2 cm	photographische Emulsion
	Al	kein Maximum	
	Paraffin	45 cm	
TOMASKOVA [<i>To 51</i>]	Pb	2 cm	photographische Emulsion
LORD und SCHEIN [<i>Lo 49</i>]	Pb	1,3 cm	photographische Emulsion
SHAPIRO und Mitarbeiter [<i>Sh 51</i>]	Pb	2,4 und 6 cm	photographische Emulsion
TAKIBER, OSTYAKOV und KAIDOV [<i>Ta 52</i>]	Pb	2 cm	photographische Emulsion
TREIMAN und FONGER [<i>Tr 52</i>]	Pb	1,25 cm	Neutronenzählrohre
HOGREBE [<i>Ho 52</i>]	Pb	20 cm	Neutronenzählrohre

2. Prinzip der Versuchsanordnung.

Bei der Wahl des Detektors für die Kernprozesse schied die Photoplatte aus, da beabsichtigt war, besonders die relativ häufigen energiearmen Kernprozesse zu berücksichtigen. In der Emulsion sind Sterne jedoch nur dann mit genügender Sicherheit nachweisbar, wenn die insgesamt auf die Bruchstücke übertragene Energie mehr als 50 MeV beträgt. Als weitere Möglichkeit blieb die Ionisationskammer; die von BRIDGE und Mitarbeiter [*Br 49*] verwendeten Kammern haben jedoch den Nachteil, daß sie bevorzugt auf energiereiche Kernprozesse ansprechen. Der Grund ist, daß diese Kammern nur mit 5 Atm Argon gefüllt sind und es dadurch sehr viel häufiger vorkommt, daß die Folgeprodukte von Kernprozessen, die in der Wand stattgefunden haben, die Kammer zum Ansprechen bringen und nicht Prozesse im Kammergas selbst; die Wahrscheinlichkeit aber, daß ein Sekundäres aus der Wand bis ins Kammergas gelangt und die Kammer auslöst, nimmt mit der beim Prozeß umgesetzten Energie zu und führt so zur bevorzugten Registrierung energiereicher Prozesse. Ein weiterer Nachteil liegt darin, daß wegen der Vorabsorption in der Wand und der unvollständigen Bremsung der Sekundären nur ein recht loser Zusammenhang zwischen der gemessenen Größenverteilung der elektrischen Impulse und dem Energiespektrum der Kernprozesse besteht.

Die Ursache dieser Schwierigkeiten ist offenbar, daß bei den üblichen Ionisationskammern der Reaktionsort (Wand) und der Ort der Messung

(Gas) nicht zusammenfallen. Will man die Zahl der Reaktionen im Gas groß machen gegen die Zahl der Prozesse in der Wand, so besteht nur die Möglichkeit, die Gasdichte, also den Druck, zu erhöhen und gleichzeitig die Wand möglichst dünn zu machen. Aus mechanischen Gründen ist es dann nötig, die Kammer in eine drucksichere Außenwand einzuschließen, so daß man die in Fig. 1 dargestellte Anordnung erhält. Durch den hohen Druck wird außerdem erreicht, daß die geladenen Sekundärteilchen meist noch innerhalb der Kammer durch Ionisation vollständig gebremst werden, so daß die beobachtete Impulsgröße etwa ein Maß für die an die Bruchstücke abgegebene Energie ist. Wegen des großen Gasdruckes — 100 Atm bei unserer Messung — muß die Außenwand recht

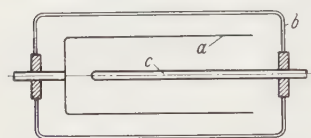


Fig. 1. Prinzip der Doppelionisationskammer. *a* dünne Wand zwischen Meß- und Antikoinzidenzkammer; *b* starke Außenwand; *c* Mittelelektrode. Der Raum der Meßkammer liegt zwischen *a* und *c*, der der Antikoinzidenzkammer zwischen *a* und *b*.

kräftig sein und die in ihr stattfindenden Kernprozesse könnten die Messung im Innenraum verfälschen. Dies verhindert man, indem man den Raum zwischen der dünnen Kammerwand *a* und der Außenwand *b* ebenfalls als Ionisationskammer benützt und mit dem Innenraum in Antikoinzidenz schaltet. Gleichzeitig wird dadurch die Registrierung von weichen Schauern und von Einzelteilchen, die

beide Teilkammern ganz durchsetzen, verhindert. Wie weit dies gelingt und ob die Kammer tatsächlich nur energiearme Kernprozesse zählt, wird später diskutiert werden.

Neben der Verwendung eines für den Nachweis energiearmer Kernprozesse besonders geeigneten Detektors war eine möglichst einfache und durchsichtige Anordnung des Absorbers unser Hauptziel. Aus diesem Grund wählten wir den Abstand des empfindlichen Kammer Volumens vom Absorber etwas größer als die Dimensionen dieses Volumens und auch als die Dicke des Absorbers. Wir glauben dadurch mit Sicherheit die Möglichkeit auszuschließen, daß im Absorber nach rückwärts gestreute Neutronen einen Übergangseffekt verursachen, wie dies von DALLAPORTA, MERLIN und PUPPI [Da 50] für die bei Photoplattemessungen üblichen Absorberformen berechnet wurde.

3. Aufbau der Versuchsanordnung.

a) Die Doppelionisationskammer.

In Fig. 2 ist der mechanische Aufbau der Ionisationskammer im Maßstab 1:2 dargestellt. Ein 30 cm langes Stahlrohr (*a*) von 0,5 cm Wandstärke und 10 cm Innendurchmesser ist an den Enden durch zwei Deckel (*b*) verschlossen, dabei dienen Bleiringe zur Dichtung. Sechs 16 mm starke Eisenbolzen (*c*) verbinden außen die Deckel und pressen

sie auf das Rohr auf. Durch jeden von ihnen ist druckdicht ein Hartgummiisolator geführt; der eine trägt im Innern ein Aluminiumrohr von 12 mm Durchmesser als Innenelektrode (*d*) und eine zur elektrischen Abschirmung nötige Schutzelektrode (*e*). Am anderen Isolator ist die zylindrische Hochspannungselektrode (*f*) befestigt. Sie besteht aus einem

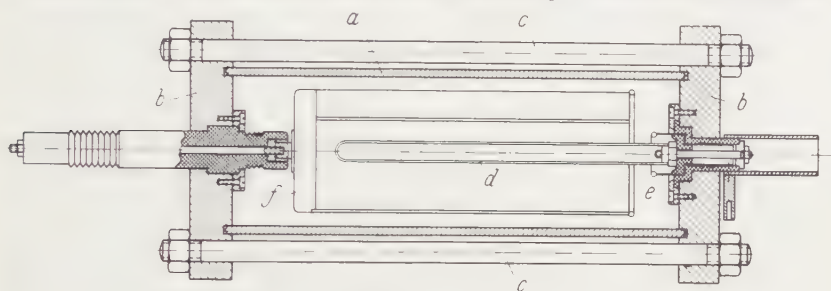


Fig. 2. Schnittzeichnung der Doppelionisationskammer. Erläuterung dazu im Text.

lichten Aluminiumgestell von 8 cm Durchmesser und 22 cm Länge, über das eine 6 μ starke Al-Folie gespannt ist; ihre Masse beträgt etwa 30 g.

Die Kammer wurde nach mehrstündigem Pumpen unter Zwischenschaltung einer Trockeneiskühlfalle mit 100 Atm Argon gefüllt, das nach

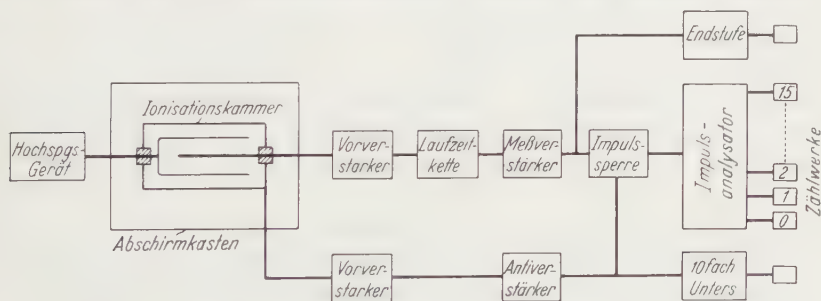


Fig. 3. Blockschaltbild der elektrischen Anordnung.

Angabe des Herstellers 0,1% N_2 und weniger als 0,01% O_2 enthält. Da zur Vermeidung von Elektronenanlagerung eine ausgezeichnete Reinheit des Kammergases unerlässlich ist, wurde dies nach dem Füllen in einem Kreislauf 24 Std lang über erhitzte Calciumspäne (300° C) geleitet, um die letzten Verunreinigungen zu entfernen.

b) Elektrische Anordnung.

Fig. 3 zeigt die elektrische Anordnung als Blockschaltbild. Die Doppelionisationskammer ist in einem geerdeten Kasten erschütterungs-sicher aufgestellt. Durch ein röhrenstabilisiertes Hochspannungsgerät wird der dünnwandige, die beiden Meßräume trennende Aluminium-

zylinder auf einer negativen Spannung von 10,9 kV gehalten. Die Sammelelektroden (Mittelstift und Außenwand) sind jeweils mit dem Eingang eines der beiden Vorverstärker verbunden. Vom Ausgang des Meßvorverstärkers läuft der Meßimpuls über eine Laufzeitkette, in der er 1,7 μ sec verzögert wird, zum Meßverstärker und von hier über die Impulssperre zum Impulsanalysator. Die Impulssperre wird geschlossen, wenn am Ausgang des Antikoinzidenzverstärkers ein Impuls erscheint, dessen Amplitude eine vorgegebene Größe übersteigt; ein gleichzeitig auftretender Meßimpuls kann dann nicht zum Impulsanalysator durchlaufen und wird deshalb nicht registriert. Da bis zur völligen Schließung der Impulssperre eine endliche Zeit vergeht, ist zur Vermeidung von Fehlmessungen die erwähnte Verzögerung der Meßimpulse nötig.

Im Impulsanalysator werden die Meßimpulse ihrer Amplitude nach auf 16 Zählwerke verteilt, so daß man die differentielle Impulsgrößenverteilung erhält. Der Analysator arbeitet mit unterdrücktem Nullpunkt; nur Impulse, deren Amplitude einen einstellbaren Wert überschreitet, werden zur Messung zugelassen. Zur Kontrolle werden ferner noch sämtliche Meßimpulse — einschließlich der durch Antikoinzidenz ausfallenden — und alle Antikoinzidenzimpulse gesondert gezählt.

Vorverstärker und Verstärker waren eine etwas modifizierte Form des Los-Alamos-Verstärkers „pulse amplifier model 100“ wie er bei ELOMRE-SANDS [El 49] beschrieben ist. Der Impulsanalysator arbeitete nach dem von WILKINSON [Wi 49] angegebenen Prinzip. Linearität und Konstanz der elektronischen Anordnung konnten mit Hilfe eines Eichgenerators laufend überprüft werden, sie lagen während der ganzen Meßzeit innerhalb der Genauigkeitsschranke des Experiments.

c) Energieeichung.

Zur laufenden Überprüfung der Kammer und zu ihrer Eichung wurden α -Teilchen eines Poloniumpräparates verwendet. Zu diesem Zweck war vor dem Zusammenbau der Kammer auf beide Seiten der Hochspannungselektrode ein dünnes Ra D+E+F-Präparat aufgebracht worden, das etwa 10 α -Teilchen pro Minute emittierte. Fig. 4 zeigt die unter normalen Meßbedingungen aufgenommenen Größenverteilungen der α -Impulse; sie wurden täglich gemessen, um die Konstanz der Apparatur sicherzustellen. Man erkennt, wie die Linie der α -Impulse deutlich aus dem Höhenstrahluntergrund hervortritt. Um den Anschluß an die bis zu 10mal größeren Impulse der Kernprozesse zu gewinnen, wurde während der eigentlichen Messung mit Hilfe eines Spannungsteilers die Empfindlichkeit des Meßverstärkers um den Faktor 9,6 herabgesetzt. Die Eichimpulse stören während der Messung nicht, da von den in der Meßkammer durch Kernprozeß ausgelösten Impulse nur die gezählt werden, die mindestens doppelt so groß wie ein α -Impuls sind.

Die α -Impulse aus der Antikoinzidenzkammer lösen zwar die Impulssperre aus, jedoch war die dadurch hervorgerufene Totzeit der Apparatur immer vernachlässigbar klein.

Um zu prüfen, ob die durch Ionisation gebildeten Elektronen vollständig gesammelt werden, wurden die Eichkurven bei verschiedenen Kammeranspannungen aufgenommen. Dabei ergab sich, daß die Antikoinzidenzkammer gesättigt ist, denn die Lage des Maximums ist bei 11 kV nicht mehr von der angelegten Spannung abhängig. In der Meßkammer ist dies wegen der wesentlich geringeren Feldstärke in der Nähe der Hochspannungselektrode jedoch nicht der Fall. Wir glauben aber, daß die eigentliche Messung hierdurch wenig beeinflusst wurde, weil der gleichzeitig mitgemessene Höhenstrahluntergrund keine merkliche Abhängigkeit von der Hochspannung zeigte. Dies ist leicht verständlich, da die Rekombinations- und Anlagerungswahrscheinlichkeit für die von α -Teilchen erzeugten Elektron-Ionen-Paare größer ist, als für den Höhenstrahluntergrund:

1. Ist die Ionisationsdichte längs der Bahn für die α -Teilchen sehr groß im Vergleich zu den schnellen Höhenstrahlpartikeln und es besteht deshalb eine große Wahrscheinlichkeit für Kolonnenrekombination,

2. haben bei 100 Atm Argon die Po- α -Teilchen nur eine Reichweite von 0,4 mm, die Elektronen entstehen also in unmittelbarer Nähe der Hochspannungselektrode im Gebiet kleinster Feldstärke und müssen die Kammer ganz durchlaufen. Ihre Chance, die Sammelelektrode unangefochten zu erreichen ist im Mittel wesentlich geringer, als für Elektronen, die von Höhenstrahlteilchen freigemacht werden, da dies im ganzen Kammerraum gleich häufig geschieht.

Der Sättigungsgrad für die α -Teilchenimpulse aus der Meßkammer wurde dadurch bestimmt, daß Antikoinzidenz- und Meßkammer parallel geschaltet und so die Impulsgrößenverteilungen aufgenommen wurden; er betrug 60%.

d) Spezielle Eigenschaften der Doppelionisationskammer.

Bevor die Ergebnisse der Messungen betrachtet werden können, müssen einige Eigenschaften der Kammer kurz diskutiert werden. Im Gegensatz zum Proportionalzählrohr und zur langsamen Ionisations-

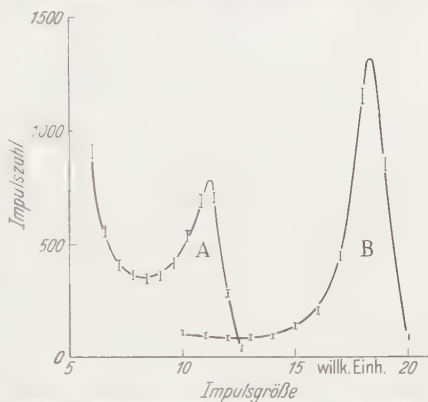


Fig. 4. Impulsgrößenverteilungen der Po- α -Eichapparate. Kurve A: Meßkammer, Kurve B: Antikoinzidenzkammer. Die Kurven sind auf gleiche Verstärkerempfindlichkeit normiert, die Fehlergrenzen geben den mittleren statistischen Fehler an.

kammer hängt bei der schnellen Ionisationskammer mit Elektronensammlung die Amplitude des Impulses am Verstärkereingang vom Ort der Ionisation ab. Dies rührt daher, daß der an der Sammelelektrode entstehende Impuls durch die Verschiebungsströme der Elektronen erzeugt wird und um so größer wird, einen je längeren Weg die Elektronen in der Kammer zurücklegen. Der Verschiebungsstrom der Ionen trägt zum Impuls nichts bei, da die Eingangszeitkonstanten von Meß- und Antikoinzidenzverstärker klein gegenüber der Sammelzeit der Ionen sind. Eine eingehende Diskussion dieser Eigenschaft findet man bei WILKINSON [Wi 50]. Nimmt man nun an, daß an jedem Punkt des Kammervolumens mit gleicher Wahrscheinlichkeit ionisiert wird, so läßt sich leicht ausrechnen, um welchen Faktor die Impulse im Mittel kleiner gemessen werden im Vergleich zu einem Ereignis, bei dem, wie etwa bei der Eichung, die Elektronen in unmittelbarer Nähe der Hochspannungselektrode gebildet werden und deshalb die Kammer ganz durchlaufen. Diese Mittelung gilt bei Ereignissen, bei denen die Ionisation in einem größeren Teil des Kammervolumens erfolgt, bereits für das einzelne Ereignis; bei Ereignissen, die sich in einem kleinen Volumen abspielen, ist sie über eine größere Anzahl von Ereignissen zu erstrecken. Aus den Abmessungen unserer Kammer errechnet man, daß zur Berücksichtigung dieser Eigenschaft die aus den Po-Messungen gewonnenen Eichwerte bei der Meßkammer mit einem Faktor 0,76, bei der Antikoinzidenzkammer mit 0,5 zu multiplizieren sind.

Die Abhängigkeit der Impulsgröße vom Ionisationsort ist der erste Grund, warum zwischen der von uns gemessenen Impulsgrößenverteilung und dem Energiespektrum der Kernprozesse keine einfache lineare Beziehung besteht. Ein weiterer Grund liegt darin, daß die Reichweite der bei den Kernprozessen emittierten Protonen keineswegs klein gegen die Dimensionen der Kammer ist. Dies hat zur Folge, daß ein Teil der Protonen die dünne Wand zwischen Meß- und Antikoinzidenzkammer durchdringt und eine Antikoinzidenz auslöst; das Ereignis wird dann nicht gezählt. Dieser Fall wird bei energiereichen Prozessen wahrscheinlicher sein als bei energiearmen, es wird dadurch nicht nur die Absolutzahl der gezählten Ereignisse vermindert, sondern auch die Form der Impulsgrößenverteilung verändert. Eine weitere Störung rührt von Kernprozessen her, die in der Hochspannungselektrode, die Meß- und Antikoinzidenzkammer trennt, sowie in der Mittelelektrode ausgelöst werden. Die Masse dieser beiden Elektroden beträgt aber nur 10% der Masse des Kammergases im Meßraum und die Auswirkung dieser Störung ist deshalb sicher ohne größere Bedeutung; ihr Einfluß vermindert sich außerdem noch dadurch, daß ein großer Teil der in der Hochspannungselektrode stattfindenden Kernprozesse einen Impuls in der Antikoinzidenzkammer hervorrufen und dadurch nicht gezählt werden wird.

Zwar ist demnach die gemessene Impulsgrößenverteilung dem Energiespektrum der Kernprozesse nicht exakt proportional, doch wird besonders für energiearme Ereignisse die Übereinstimmung recht gut sein; auf jeden Fall ist es möglich, eine mit dem Übergangseffekt gekoppelte Änderung des Energiespektrums zu beobachten. Hier unterscheidet sich unsere Kammer wesentlich von den Ionisationskammern, wie sie BRIDGE, HAZEN, ROSSI und WILLIAMS [Br 49] bei ihren Arbeiten verwendet haben, da bei diesen Messungen aus den in Abschnitt 2 dargelegten Gründen immer nur ein kleiner Teil der Reaktionsenergie in der Kammer in Ionisation umgesetzt wird. Ein weiterer Unterschied unserer Methode liegt darin, daß die Art des Atomkernes, der an dem Kernprozeß beteiligt ist, bekannt ist, so daß es in einer späteren Messung möglich sein müßte, durch Änderung des Kammergases die Z -Abhängigkeit für die Auslösung der Kernprozesse zu untersuchen.

e) Die Auswahl der gemessenen Ereignisse.

Während der Messung mit Pb-Absorbern wurden alle die Ereignisse gezählt, bei denen die in der Meßkammer in Ionisation umgesetzte Energie zwischen 9,6 und 29,6 MeV lag, ohne daß gleichzeitig in der Antikoinzidenzkammer ein Impuls auftrat, der einem Energieverlust von mehr als 2,3 MeV entsprach; bei der Messung mit Kohleabsorbern lag die Grenze für die Meßimpulse zwischen 8,0 und 36,0 MeV, ein gleichzeitiger Antiimpuls mußte kleiner als 2,4 MeV sein. Bei den Energieangaben ist die oben diskutierte Mittelung, die der Abhängigkeit der Impulsgröße vom Ionisationsort Rechnung trägt, bereits berücksichtigt; die Zahlenwerte sind bei entsprechender Berücksichtigung der möglichen Fehlerquellen auf $\pm 15\%$ genau. Es sei gleich darauf hingewiesen, daß die Summe der kinetischen Energie der Kernbruchstücke etwa doppelt so groß ist, wie die der gemessenen Impulse, da der auf Neutronen entfallende Anteil unberücksichtigt bleibt. Bei sehr energiearmen Prozessen wird dieser Faktor noch größer sein, da dann die Emissionswahrscheinlichkeit der geladenen Sekundären durch den Einfluß des COULOMB-Walles verkleinert wird. Daß ein in der Meßkammer stattfindender Kernprozeß, bei dem die Energie der geladenen Sekundärteilchen im geforderten Intervall liegt, *nicht* gezählt wird, ist nur dadurch möglich, daß er gleichzeitig eine Antikoinzidenz auslöst. Durch das Primärteilchen, das die Antikammer immer durchsetzen muß, kann dies nur selten geschehen, denn in den meisten Fällen ist auf Meereshöhe das auslösende Teilchen ein Neutron und bringt deshalb die Antikoinzidenzkammer nicht zum Ansprechen. Ein Proton aber, das einen Kernprozeß auslösen kann, wird meist so energiereich sein, daß die beim Durchqueren der Antikoinzidenzkammer in Ionisation umgesetzte Energie zu gering ist, als daß der dadurch erzeugte Impuls eine Antikoinzidenz bewirken kann. Dagegen

kann, wie bereits erwähnt, ein energiearmes Sekundärteilchen imstande sein, die dünne Wand zwischen Meß- und Antikoinzidenzkammer zu durchdringen und dadurch eine Antikoinzidenz auslösen. Aus Photoplattenmessungen [Be 49] über die Energieverteilung der Sekundärteilchen energiearmer Kernprozesse kann man entnehmen, daß die entstehenden Protonen im Mittel eine kinetische Energie von 8,2 MeV besitzen. Dem entspricht in unserer Kammer eine Reichweite von 8 mm (nach LIVINGSTONE-BETHE [Li 36], wobei das relative Bremsvermögen des Argons = 1 gesetzt ist). Unter der weiteren Annahme, daß bei einem energiearmen Kernprozeß im Mittel zwei Protonen und 0,5 α -Teilchen emittiert werden, ergibt sich aus den Abmessungen der Kammer, daß etwa 20% der Kernprozesse nicht registriert werden; dies bedeutet, daß in grober Näherung das effektive Meßkammervolumen nur 80% des geometrischen Volumens beträgt.

Eine Störung der Messung ist jedoch vor allem dadurch möglich, daß andere Ereignisse als Kernprozesse der Meßbedingung genügen und deshalb gezählt werden. Es kommen dabei sowohl durchfliegende als auch in der Kammer endende Einzelteilchen und weiche Schauer in Frage.

Die Registrierung von durchfliegenden Teilchen, die längs ihrer Bahn ihre Ionisationsdichte nicht ändern, ist in keinem Falle möglich, da ein Teilchen, das in der Meßkammer durch Ionisationsbremsung einen Impuls erzeugt, der innerhalb der gesetzten Meßschranken liegt, auch in der Antikoinzidenzkammer soviel Energie verliert, daß die Antikoinzidenzbedingung erfüllt ist. Bei Protonen und Mesonen, die in der Meßkammer zur Ruhe kommen und deshalb die Antikoinzidenzkammer nur einmal durchsetzen, liegen die Verhältnisse etwas ungünstiger. Es lassen sich in diesem Fall zwar Bahnen konstruieren, bei denen sich der Energieverlust auf Meß- und Antikoinzidenzkammer so verteilt, daß die Meßbedingung erfüllt ist. Berücksichtigt man jedoch die geometrische Wahrscheinlichkeit dieser Bahnen und entnimmt weiter der Literatur die relative Häufigkeit solcher Bahnenden im Vergleich zur Häufigkeit der Kernprozesse, so findet man, daß nur ein vernachlässigbar kleiner Teil der gezählten Ereignisse auf Protonen- oder Mesonenenden zurückgeführt werden kann.

Als letzte und gefährlichste Störmöglichkeit bleibt noch die Registrierung weicher Schauer. Zur Auslösung sind immer mehrere Elektronen nötig, da ein einzelnes Elektron im Mittel in der Meßkammer nur 0,8 MeV durch Ionisation verliert. Von den die Kammer durchsetzenden Elektronen eines Schauers wird der größte Teil schnell sein und deshalb die Antikoinzidenzkammer zweimal durchqueren; dann reicht aber der Antikoinzidenzkammerimpuls aus, um die Registrierung des Schauers zu verhindern.

Damit sind alle Möglichkeiten diskutiert, die nach unseren heutigen Vorstellungen über die kosmische Strahlung die Messung stören könnten. Es bleibt als Ergebnis, daß praktisch alle durch unsere Meßbedingung definierten Ereignisse energiearme Kernprozesse sind, die durch neutrale oder schnelle geladene Teilchen in der Meßkammer ausgelöst werden.

4. Die Meßreihen.

a) Beobachtungen mit Bleiabsorbern.

Die geometrische Anordnung während der Messung mit Bleiabsorbern ist in Fig. 5 dargestellt. Der Absorber umgibt in einem Abstand von rund 25 cm die Kammer oben und an den Seiten; über der Kammer befindet sich in 7 m Abstand eine Bimsbetondecke mit einer Flächendichte von 9 g cm^{-2} .

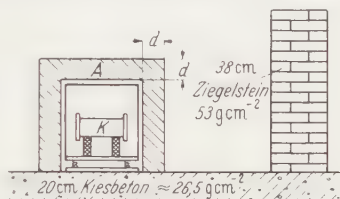


Fig. 5. Geometrische Anordnung von Doppelionisationskammer und Bleiabsorber. K Doppelionisationskammer, A Absorber, d Absorberdicke.

Die Messung wurde in Göttingen auf einer Meereshöhe von 150 m durchgeführt und auf einen Druckmittelwert von 760 mm Hg korrigiert; zur Korrektur diente die bei der späteren Messung mit Kohleabsorbern gewonnene Absorptionsschicht von 135 g cm^{-2} . Gemessen wurde bei

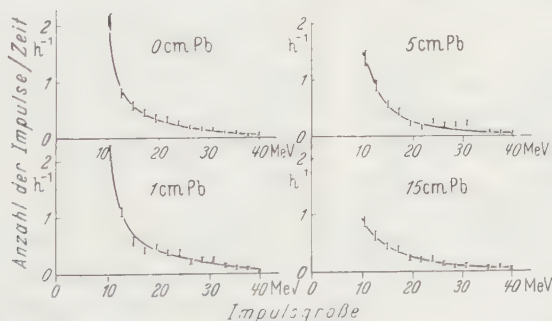


Fig. 6. Impulsgrößenverteilungen der Kernprozesse bei verschiedener Dicke des Pb-Absorbers. Breite eines Zählkanals: 2,1 MeV. Die Fehlergrenzen geben den mittleren statistischen Fehler an.

den Absorberdicken 0, 1, 2,5, 5 und 15 cm; eine Erweiterung auf größere Dicken war aus technischen Gründen leider nicht möglich.

Die mit dieser Anordnung gemessenen Impulsgrößenverteilungen sind aus Fig. 6 zu ersehen. Aufgetragen ist die Häufigkeit der Ereignisse pro Stunde und Zählkanal des Impulsanalysators über der Energie; die Breite eines Zählkanals betrug 2,1 MeV. Die Verteilungen ändern sich nicht wesentlich mit der Absorberdicke; die Statistik ist zu schwach, um entscheiden zu können, ob dem etwas steileren Abfall der Kurven bei 0 und 1 cm Bleidicke eine physikalische Bedeutung zuzumessen ist.

Fig. 7 zeigt, wie sich die Häufigkeit der Kernprozesse mit wachsender Dicke des Bleiabsorbers ändert; aufgetragen ist die Impulszahl pro Stunde in logarithmischem Maßstab über der Absorberdicke.

Die Kurve enthält die Impulse, bei denen der Energieverlust durch Ionisation in der Meßkammer zwischen 9,6 und 39,0 MeV lag. Sie zeigt

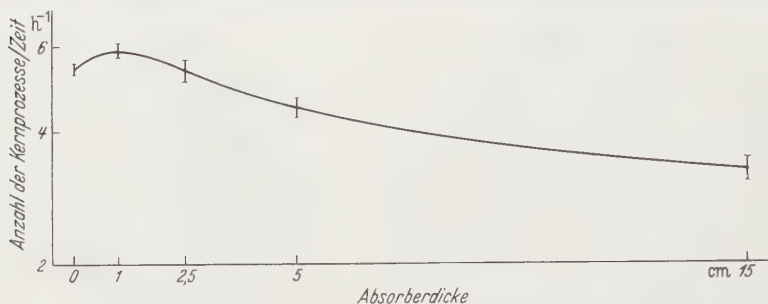


Fig. 7. Absorptionskurve in Pb. Häufigkeit der Kernprozesse in Abhängigkeit von der Bleidicke. Die Größe der gemessenen Impulse liegt zwischen 9,6 und 39,0 MeV, jeweils $\pm 15\%$. Die Fehlergrenzen geben den mittleren statistischen Fehler an.

ein deutliches Maximum bei etwa 1 cm Blei, die Überhöhung gegenüber einem exponentiellen Abfall beträgt dort $12 \pm 6\%$. Zur Bestimmung der genauen Lage des Maximums reicht das vorliegende Material nicht aus.

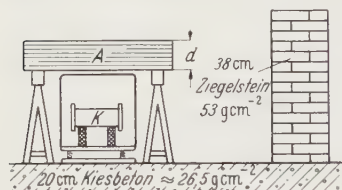


Fig. 8. Geometrische Anordnung bei der Messung mit Kohleabsorbern. *K* Doppelionisationskammer, *A* Absorber, *d* Absorberdicke.

Die Intensitätsabnahme der Ereignisse beim Übergang von 5 auf 15 cm Bleidicke ergibt für die auslösende Strahlung eine Absorptionsschicht von $316 \pm 50 \text{ g cm}^{-2}$ Blei¹.

b) Beobachtungen mit Graphitabsorbern.

Bei dieser Meßreihe war der Absorber nur über der Kammer angebracht, wie es aus Fig. 8 zu ersehen ist, es fehlten die Seitenwände. Hierbei leitete uns folgende Überlegung: Die angegebene Absorberdicke ist in jedem Falle nur ein ungefähres Maß für den Weg, den das Primärteilchen im Absorber zurücklegt, da dieses im allgemeinen nicht senkrecht zur Oberfläche des Absorbers auftreffen wird. Nimmt man jedoch an, daß der größte Teil der Primären von oben einfällt, so ergeben sich gerade bei den senkrecht stehenden Seitenwänden ziemlich undurchsichtige Bedingungen, da weder über die Richtungsverteilung der Primären,

¹ Bei der Berechnung der Absorptionsschicht in Blei wurde angenommen, daß die auslösenden Nukleonen — entsprechend einer Messung von PAGE [Pa 50] — einer \cos^2 -Winkelverteilung gehorchen und die sich daraus ergebende mittlere Absorberdicke zugrunde gelegt.

noch über die Natur des Zwischenprozesses — der beim Auftreten eines Übergangseffektes vorhanden sein muß — etwas bekannt ist. Es schien deshalb vorteilhafter, auf die Seitenwände zu verzichten, dies hat allerdings zur Folge, daß seitlich einfallende Primäre den Absorber nicht

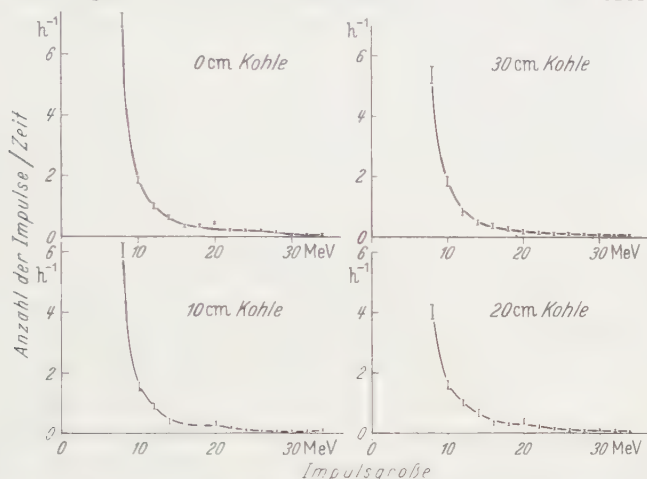


Fig. 9. Impulsgrößenverteilung der Kernprozesse bei verschiedener Dicke des Kohleabsorbers. Breite eines Zählkanals: 2,0 MeV. Die Fehlergrenzen geben den mittleren statistischen Fehler an.

durchsetzen und deshalb einen von der Absorberdicke unabhängigen konstanten Anteil zum Effekt liefern.

Der Absorber war aus Graphittafeln der Dichte 1,8 und den Ausmaßen $80 \times 100 \times 5$ cm aufgebaut, wobei wir darauf achteten, daß der vom Absorber abgeschattete Raumwinkel für alle Absorberdicken gleich groß war. Gemessen wurde bei den Dicken 0, 10, 15, 20, 25 und 30 cm; die Absorberdicke wurde täglich geändert, um einen eventuellen Gang der Apparatur während der Meßzeit zu eliminieren.

Fig. 9 zeigt die mit dieser Anordnung gemessenen Impulsgrößenverteilungen, auch hier bemerkt man keine wesentlichen Änderungen der Form mit der Absorberdicke.

Fig. 10 gibt die Häufigkeit der Kernprozesse in Abhängigkeit von der Absorberdicke wieder. Berücksichtigt sind bei dieser Messung Kernprozesse, bei der in der Meßkammer eine Energie zwischen 8,0 und 36,0 MeV in Ionisation umgesetzt wurde. Die Kurve zeigt durch die geringe Absorption das Vorhandensein eines Übergangseffektes und deutet ein Maximum zwischen 20 und 25 cm Absorberdicke an.

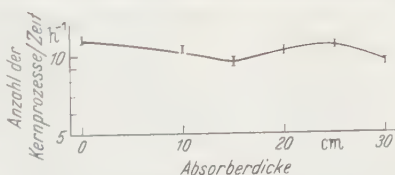


Fig. 10. Absorptionskurve für Kohle. Häufigkeit der Kernprozesse pro Stunde in Abhängigkeit von der Absorberdicke. Gemessen wurden Impulse, die zwischen 7,0 und 35 MeV lagen (jeweils $\pm 15\%$). Die Fehlergrenzen geben den mittleren statistischen Fehler an.

c) *Barometereffekt.*

Die Häufigkeit der durch die Meßbedingung definierten Ereignisse ist leider zu gering, als daß aus ihrer Schwankung in Abhängigkeit vom Luftdruck die Absorptionsschicht für die auslösende Strahlung in Luft bestimmt werden könnte. Bei der Messung mit Kohleabsorbieren war jedoch die Apparatur so eingestellt worden, daß nebenher auch die Ereignisse, bei denen der Energieverlust durch Ionisation in der Meßkammer zwischen 6 und 8 MeV lag, registriert wurden; ihre Häufigkeit beträgt rund 60 h^{-1} und der Einfluß des Barometerstandes ist hier größer als die statistischen Schwankungen. Fig. 11 zeigt die relativen Schwankungen von Effekt und

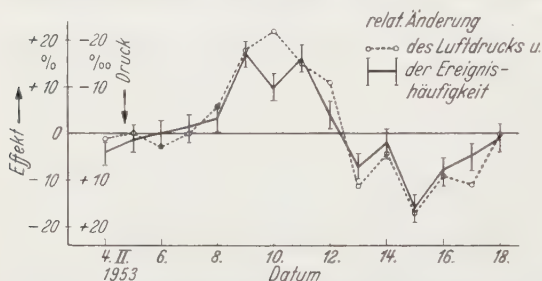


Fig. 11. Barometereffekt. Relative Schwankung der Impulse zwischen 5,0 und 7,0 MeV und gleichzeitige Änderung des Luftdruckes. Die Fehlergrenzen geben den mittleren statistischen Fehler an.

Luftdruck, wobei der Einfluß der Absorberdicke bereits eliminiert ist. Man erkennt, daß beide Kurven annähernd parallel verlaufen. Berechnet man nach der Methode der kleinsten Quadrate aus diesen Werten die Absorptionsschicht in Luft, so erhält man $135 \pm 20 \text{ g cm}^{-2}$, ein Wert, der gut mit anderen Messungen über den Barometereffekt der Nukleonenkomponente übereinstimmt; der Wert wurde bei der Luftdruckkorrektur der Messungen verwendet.

5. Ergebnisse und Diskussion.

a) *Messung mit Bleiabsorbieren.*

Die Existenz eines Übergangsmaximums für Kernprozesse hinter 1 cm Pb ist bereits durch Messungen mit photographischen Platten und mit Neutronenzählrohren bekannt (vgl. Tabelle 1). Fig. 12 zeigt die Absorptionskurve, wobei Arbeiten von SCHOPPER, HÖCKER und RÜSSE [Scho 51], GEORGE und JASON [Ge 49] und von BERNARDINI, CORTINI und MANFREDINI [Be 49] verwendet sind. Die Kurve stimmt mit unserer Messung weitgehend überein, nur ist die Überhöhung bei 1 cm Pb bei uns etwa um einen Faktor 3 kleiner.

Nach den bisherigen Erfahrungen nimmt man an, daß Kernprozesse, wie sie von uns beobachtet wurden, durch Glieder der Nukleonenkomponente, also durch Protonen, Neutronen oder auch π -Mesonen ausgelöst werden. Mit dieser Annahme ist aber das Übergangsmaximum bei 1 cm Blei nicht verständlich, denn es ist nicht einzusehen, wie dieser Effekt bereits nach einer so kurzen Strecke — 1 cm Pb entsprechen $0,075$ Stoß-

weglängen — ausgebildet sein soll. Demnach scheint es wahrscheinlich zu sein, daß noch eine andere Komponente der kosmischen Strahlung instande ist, Kernprozesse auszulösen. Die Lage des Maximums führt zu der Vermutung, daß dieses mit dem Rossi-Maximum der weichen Komponente verknüpft ist. Das Rossi-Maximum entsteht durch die Änderung der kritischen Energie von 100 MeV in Luft auf 7 MeV in Blei, so daß in der Elektronen-Quantenkaskade neue Generationen auftreten, die in dem ersten Zentimeter des Pb-Absorbers zunächst ein Ansteigen der Teilchenzahl bewirken. Wie weit durch diesen Effekt die Übergangsmaxima bei Kernprozessen erklärt werden können, haben

SCHOPPER, HÖCKER und RÖSSLE [Scho 51] in ihrer Arbeit eingehend untersucht. Sie nehmen an, daß rund 10% der beobachteten Kernprozesse durch Gammaquanten der weichen Komponente — die Elektronen scheiden wegen der geringen Elektron-Nukleon-Wechselwirkung von vorneherein als Primäre aus — ausgelöst werden und machen die im Energieintervall zwischen 100 und 7 MeV neu auftretenden

Quanten für das Übergangsmaximum verantwortlich. Ob diese Theorie eine richtige Erklärung des Sachverhaltes gibt, ist nur zu entscheiden, wenn man den Verlauf des Photonenspektrums mit der Energie und die entsprechenden Wirkungsquerschnitte für Kernprozesse genau kennt; nach den bisher vorliegenden Messungen scheint ein Übergangseffekt in der mit Photoplatten beobachteten Größe kaum erklärbar zu sein.

Macht man dennoch die weiche Komponente für das Auftreten des 1 cm-Maximums bei Blei verantwortlich, so wäre auch verständlich, warum bei unserer Messung der Übergangseffekt nur $\frac{1}{3}$ des mit Photoplatten beobachteten Wertes beträgt: Ein Teil der Quanten, die in der Meßkammer Kernprozesse auslösen, ist sicher von genügend Elektronen begleitet, um in der Außenkammer einen Impuls zu erzeugen, der eine Antikoinzidenz zur Folge hat und deshalb die Registrierung des Ereignisses verhindert.

Der von uns gemessene Wert für die Absorptionsschicht der Nukleonenkomponente in Blei ist in Tabelle 2 mit den Messungen anderer Autoren verglichen. Der Vergleich zeigt, daß unser Wert sich gut an die Ergebnisse der Messungen mit Photoplatten und mit Neutronenzählrohren anschließt, während die Arbeiten mit schnellen Ionisationskammern (burst-chamber) Zahlen ergeben, die etwas höher liegen. Da bei

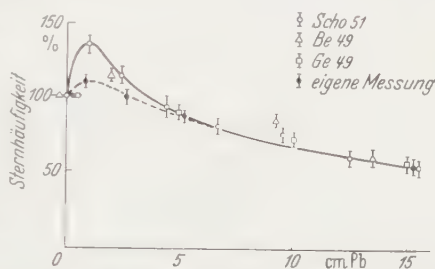


Fig. 12. Absorptionskurve in Pb für Sterne mit zwei oder mehr Spuren. Die Darstellung ist der Arbeit von SCHOPPER, HÖCKER und RÖSSLE [Scho 51] entnommen. Die von uns gemessene Kurve ist gestrichelt eingezeichnet.

Tabelle 2.

Meßergebnisse für die Absorptionsschicht der sternauslösenden Strahlung in Blei.

Autor	Absorptions- schicht in g cm ⁻²	Detektor
BERNARDINI, CORTINI und MANFREDINI [Be 49]	300 ± 20	photographische Emulsion
GEORGE und JASON [Ge 49]	310 ± 20	photographische Emulsion
ROSE und SWIFT [Ro 51]	305 ± 7	photographische Emulsion
TREIMAN und FONGER [Tr 52]	320 ± 90	Neutronenzählrohr
HOGREBE [Ho 52]	310 ± 35	Neutronenzählrohr
BRIDGE und ROSSI [Br 49]	430 ± 90	schnelle Ionisationskammer
STINCHOMB [St 48]	440 ± 65	schnelle Ionisationskammer
Eigene Messung	320 ± 50	Doppelionisationskammer

den ersteren Messungen, wie auch bei uns, energiearme Ereignisse den größten Beitrag liefern und so den Abfall der Häufigkeit mit der Bleidicke bestimmen, ist die Übereinstimmung mit diesen Messungen verständlich.

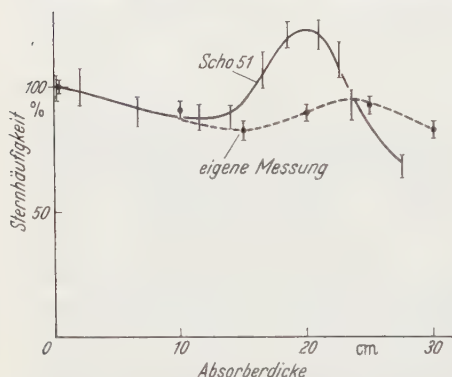


Fig. 13. Absorptionskurve in Kohle für Sterne mit zwei und mehr Spuren nach Messungen von SCHOPPER HÖCKER und RÖSSLE [Scho 51]. Die gestrichelte Kurve zeigt das Ergebnis unserer Messung.

b) Messungen mit Kohleabsorbieren.

Fig. 13 zeigt eine ebenfalls von SCHOPPER, HÖCKER und RÖSSLE [Scho 51] mit Photoplaten gemessene Kurve für die Absorption der sternauslösenden Strahlung in Kohle. Das Ergebnis unserer Messung ist gestrichelt eingezeichnet; das Übergangsmaximum liegt bei beiden Kurven etwa an der gleichen Stelle, ist bei unserer Kurve aber viel

weniger stark ausgeprägt, was davon herrühren könnte, daß in unserer Anordnung nicht die ganze auslösende Strahlung den Absorber passiert.

Das Auftreten eines Übergangsmaximums in der Absorptionskurve für Kohle mit Hilfe der weichen Komponente zu deuten, ist kaum möglich, da zwischen Luft und Kohle praktisch kein Unterschied in der kritischen Energie besteht. Leider ist es uns auf Grund unserer Messungen nicht möglich, eine befriedigende und stichhaltige Deutung dieser Absorptionskurve zu geben. Da sich der Effekt jedoch in völlig verschiedenen Versuchen zeigt und sich das Maximum auch etwa an der gleichen Stelle andeutet, ist es nicht sehr wahrscheinlich, daß man ihn durch eine spezielle Eigenschaft der Versuchsanordnung erklären kann.

c) *Absoluthäufigkeit der Kernprozesse in Argon.*

Unter Zugrundelegung der oben angeführten Überlegung, wonach das effektive Volumen 80% des geometrischen Volumens beträgt, ist es möglich, die Absoluthäufigkeit der Kernprozesse in Argon abzuschätzen. Das geometrische Kammervolumen beträgt 1130 cm^3 , hieraus ergibt sich ein Effektivvolumen von $900 \pm 50 \text{ cm}^3$, dem $161 \pm 18 \text{ g}$ Argon entsprechen. Gezählt wurden ohne Absorber:

$11,7 \pm 0,4 \text{ Imp.}$ zwischen 8,0 und 36,0 MeV pro Stunde.

Für die Häufigkeit der Kernprozesse pro Gramm Argon und Tag erhält man hieraus:

$$1,75 \pm 0,10 \text{ g}^{-1} \text{ d}^{-1}$$

für Kernprozesse in Argon mit einem Energieverlust durch Ionisation der Sekundären zwischen 8,0 und 36,0 MeV.

Herr Dr. H. SCHULZ unterstützte uns durch Ratschläge beim Bau des Impulsanalysators; ferner danken wir Herrn Elektromeister S. DEIKE und Herrn Mechanikermeister H. HAASE für ihre unermüdliche Hilfe beim Aufbau der Apparatur und Herrn Dipl.-Phys. H. WINZELER für seine Mitarbeit während eines Teiles der Messungen.

Literatur.

[Be 49] BERNARDINI, G., C. CORTINI and A. MANFREDINI: Phys. Rev. **76**, 1792 (1949); **79**, 952 (1949). — [Br 49] BRIDGE, H. S., B. ROSSI u. Mitarb.: Phys. Rev. **74**, 1083 (1948); **75**, 810 (1949). — [Da 50] DALLAPORTA, N., M. MERLIN e G. PUPPI: Nuovo Cim. **7**, 99 (1950). — [El 49] ELMORE, W. C., and M. SANDS: Electronics, Experimental techniques. New York: McGraw-Hill 1949. — [Ge 49] GEORGE, E. P., and A. C. JASON: Proc. Phys. Soc. Lond. A **62**, 243 (1949). — [Ho 52] HOGREBE, K.: Z. Naturforsch. **7a**, 772 (1952). — [Li 36] LIVINGSTONE, M. S., and H. A. BETHE: Rev. Mod. Phys. **9**, 266 (1936). — [Lo 49] LORD, J. J., and M. SCHEIN: Phys. Rev. **75**, 1956 (1949). — [Ma 50] MALASPINA, L., M. MERLIN, O. PIERUCCI e A. ROSTAGNI: Nuovo Cim. **7**, 145 (1950). — [Pa 50] PAGE, N.: Proc. Phys. Soc. Lond. **63**, 250 (1950). — [Ro 51] ROSE, W. G. V., and M. W. SWIFT: Phil. Mag. **42**, 856 (1951). — [Scho 51] SCHOPPER, E., K. H. HÖCKER u. E. RÖSSLE: Z. Naturforsch. **6a**, 603 (1951). — [Sh 51] SHAPIRO, M. M. u. Mitarb.: Phys. Rev. **83**, 455 (1951); **84**, 160 (1951). — [St 48] STINCHCOMB, TH. C.: Phys. Rev. **78**, 321 (1948). — [Ta 52] TAKIBAIEV, ZH., M. OSTUAKOV u. D. KAIDOV: Zh. eksper. teor. Fiz. **23**, 456 (1952). — [To 51] TOMASKOVA, L.: Nature, Lond. **168**, 1005 (1951). — [Tr 52] TREIMAN, S. B., and W. FONGER: Phys. Rev. **85**, 364 (1952). — [Wi 49] WILKINSON, D. H.: Proc. Cambr. Phil. Soc. **46**, 508 (1949). — [Wi 50] WILKINSON, D. H.: Ionization chambers and counters. Cambridge: Cambridge University Press 1950.

Göttingen, Max-Planck-Institut für Physik.

¹ Dabei ist angenommen, daß die Abschätzung des effektiven Volumens bis zu 5% falsch sein kann.

Zur Theorie der elektrischen Leitfähigkeit.

Von

K. LJOLJE.

Mit 1 Figur im Text.

(Eingegangen am 13. Juli 1954.)

I. Einleitung.

Im folgenden wird die ideale elektrische Leitfähigkeit betrachtet. Fragen von Materialverunreinigungen und ähnliche Effekte werden also nicht diskutiert.

Die strenge Theorie der elektrischen Leitfähigkeit auf quantenmechanischer Grundlage wurde von F. BLOCH [1] gegeben. Das Hauptproblem besteht darin, die stationäre Verteilungsfunktion der Elektronen im Metall unter Einwirkung eines elektrischen Feldes zu bestimmen. Dieses Problem wurde bisher unter der speziellen Annahme gelöst, daß die Energie E nur vom absoluten Betrag $|\vec{k}|$ des Wellenvektors \vec{k} abhängt und insbesondere $E = \lambda k^2$ ist. λ bedeutet eine Konstante. Diese Vereinfachungen entsprechen der Annahme quasifreier Elektronen, die infolge großer mathematischer Schwierigkeiten nahegelegt wurden.

In reellen Kristallen ist jedoch die Abhängigkeit der Energie vom Wellenvektor nicht sphärisch symmetrisch und von Metall zu Metall verschieden. Dies kann durch Annäherung an den Fall gebundener Elektronen und durch Zellenapproximation gezeigt werden. Man kann deshalb die bisherigen Resultate nicht direkt mit der Erfahrung vergleichen. Man ist vielmehr auf eine vorläufige Bestimmung einiger Parameter aus der Beobachtung anderer Erscheinungen angewiesen, oder muß die Leitfähigkeitsbetrachtungen auf hohe oder niedrige Temperaturen beschränken. Mit der Näherung sphärisch symmetrischer Energieflächen kann man viele Kristalleigenschaften nicht erfassen. Man muß also eine Theorie der elektrischen Leitfähigkeit aufstellen, die jede angenäherte Wellenfunktion für die Metallelektronen verwenden kann. Es ist deshalb von einer Verwendung sphärisch symmetrischer Energieflächen abzu- sehen. Durch präzisere Annahmen wird eine exakte Berechnung der Leitfähigkeit ermöglicht.

Die im folgenden entwickelte Methode enthält die allgemeine Lösung des Problems. Während im 2. Teil die allgemeine Theorie diskutiert wird, enthält der 3. Teil Ergebnisse, die auf diese Art für die elektrische Leitfähigkeit von Alkalimetallen erhalten werden. Der

4. Teil bringt Resultate für Metalle mit kubischem Gitter, wenn man die Näherung für gebundene Elektronen verwendet.

2. Allgemeine Theorie.

2.1. Als Grundgleichung benötigen wir:

$$\int \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\vec{F}} D(E) dE = - \int \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} D(E) dE. \quad (1)$$

$D(E)$ die Dichte der Energiezustände, $(\partial f / \partial t)_{\vec{F}}$ die Änderungsgeschwindigkeit der Verteilungsfunktion f , verursacht vom elektrischen Feld \vec{F} und $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$ diejenige Änderungsgeschwindigkeit der Verteilungsfunktion, die durch Zusammenstöße der Elektronen mit dem Gitter entsteht. Die Integrale sind als Integrale über „verwandte Zustände“ in dem Sinn zu verstehen, daß Zustände ähnlicher Eigenschaften betrachtet werden. Sie liegen auf verschiedenen Energieflächen und werden aus Zuständen auf der Grenzenergiefläche (FERMI-Kante) erhalten, indem man die Energie kontinuierlich variiert. Eine genauere Definition des Begriffes erübrigt sich, da nur in der Nähe der Grenzenergiefläche gearbeitet wird.

Physikalisch besagt Gl. (1), daß für jede Familie verwandter Zustände die vom äußeren Feld verursachte Änderung der Verteilungsfunktion mit derjenigen, die durch Zusammenstöße bedingt wird, Gleichgewicht herrschen muß. Die Gl. (1) ist eine Art Mittelung über die BLOCHSche Gleichung. Sie ist für jeden Zustand zu fordern.

Eine genauere Untersuchung zeigt, daß unser Verfahren implizit schon in den Rechnungen anderer Autoren (SUPEK, KOHLER, SONDHEIMER) enthalten ist. Wie die Resultate zeigen werden aber nur für den Fall der sphärisch symmetrischen Energiefläche. Jedoch liegt der Hauptgrund für die Annahme der Gl. (1) in den Eigenschaften der FERMI-Funktion. Im folgenden verwenden wir die etwas schärfere Bedingung

$$\int \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{F_i} D(E) dE = - \int \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}i} D(E) dE, \quad i = x, y, z \quad (2)$$

mit orthogonalen Koordinaten x, y, z . Im Anhang wird gezeigt, daß (1) aus (2) folgt.

2.2 Lösung der Gl. (2); Berechnung der Funktionen c_{k_i} . Da die Störung linear ist, können wir für die Lösung von (2) ansetzen:

$$f = f_0 + e \frac{\partial f_0}{\partial E} \sum_i v_i F_i c_{k_i}, \quad i = x, y, z. \quad (3)$$

f_0 bedeutet die FERMIsche Verteilungsfunktion, die c_{k_i} sind Funktionen, die nur von der betrachteten Familie verwandter Zustände abhängen. Somit wird die Bestimmung der Funktion f auf die Bestimmung der

Funktionen $c_{k_i}^*$ zurückgeführt. Die vom äußeren Feld verursachte Änderung der Funktion f beträgt:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\vec{r}} = \sum_i -e \frac{\partial f_0}{\partial E} v_i F_i, \quad i = x, y, z, \quad (4)$$

wobei v_i die i -te Geschwindigkeitskomponente des Elektrons bedeutet. ($v_i = \frac{1}{h} \text{grad } E$). Die Wechselwirkung der Elektronen mit der thermischen Gitterbewegung verändert die Funktion f in folgender [3] Weise:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \sum_{\vec{k}'} \left\{ -W_e(\vec{k}, \vec{k}') f(\vec{k}) (1 - f_e(\vec{k}')) - W_a(\vec{k}, \vec{k}') f(\vec{k}) (1 - f_a(\vec{k})) + \right. \\ \left. + W_e(\vec{k}', \vec{k}) f_e(\vec{k}) (1 - f(\vec{k})) + W_a(\vec{k}', \vec{k}) f_a(\vec{k}) (1 - f(\vec{k})) \right\} \quad (5)$$

W ist die Übergangswahrscheinlichkeit des Elektrons aus dem Zustand \vec{k} in den Zustand \vec{k}' . Der Index a bezeichnet den Absorptionsprozeß eines Energiequants aus dem Gitter, während der Index e den entsprechenden Emissionsprozeß angibt.

$$W_s^a = \Omega(E - E' \pm \hbar \omega_s(\vec{q})) \frac{G^3}{2M\hbar \omega_s(\vec{q})} \cdot A_s(\vec{k}, \vec{k}') N_s(\vec{q})^{N_s(\vec{q})+1}, \quad s = 1, 2, 3 \quad (6)$$

$\omega_s(\vec{q})$ bedeutet die Frequenz der Gitterschwingungen, \vec{q} den dazugehörigen Wellenvektor und \vec{k}_n den Vektor des reziproken Gitters.

Die Größen \vec{k} , \vec{k}' , \vec{q} und \vec{k}_n sind durch die Gleichung

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q} + \vec{k}_n$$

miteinander verknüpft. Ω ist die bekannte Funktion

$$\Omega(E - E' \pm \hbar \omega_s(\vec{q})) = 2 \left(1 - \cos \frac{E - E' \pm \hbar \omega_s}{\hbar} t \right) / \left(\frac{E - E' \pm \hbar \omega_s}{\hbar} \right)^2$$

und A_s

$$A_s(\vec{k}, \vec{k}') = |\int \psi_{\vec{k}'}^* U \psi_{\vec{k}} d\tau|_s^2,$$

mit dem Störpotential U und der Wellenfunktion $\psi_{\vec{k}}$ des Elektrons im Kristallgitter. $N_s(\vec{q})$ bedeutet die thermische Verteilungsfunktion der Oszillatoren, die, wie wir mit BLOCH annehmen, die PLANCKSche Gleichgewichtsfunktion darstellt. Wir werden den von PEIERLS gegen diese Annahme erhobenen Einwand nicht berücksichtigen, da die Rechnungen von BLOCH und KLEMENS zeigten, daß die entsprechenden Änderungen sehr klein sind. Diese Änderungen enthalten viele Größen, über deren relative Wichtigkeit zu entscheiden, infolge häufiger wechselseitiger Kompensation, schwer fällt. (Jedoch ist BLOCHs Annahme für unsere

Rechnungen nicht unbedingt notwendig.) Aus (5) erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll } i} &= \frac{\partial}{\partial t} \sum_s \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{q}} \frac{G^{-3}}{2M \hbar \omega_s(\vec{q})} A_s(\vec{k}, \vec{k}') : \\ &\cdot \Omega \left\{ \left[(1 + N_{sa}(\vec{q})) \cdot f_{si}(\vec{k}') (1 - f_{si}(\vec{k})) - N_{sa}(\vec{q}) (1 - f_{si}(\vec{k}')) f_i(\vec{k}) \right] + \right. \\ &+ \left. [N_{se}(\vec{q}) f_{ei}(\vec{k}') (1 - f_i(\vec{k})) - (1 + N_{se}(\vec{q})) f_i(\vec{k}) (1 - f_{ei}(\vec{k}'))] \right\}, \\ &i = x, y, z. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Hierbei ist lediglich Ω zeitabhängig. Für genügend lange Zeiten führen wir mit SUPEK die Funktion $T(\eta)$ ein:

$$T(\eta) = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial \Omega}{\partial t}, \quad \eta = E - E' \pm \hbar \omega_s \quad (9)$$

mit der Eigenschaft:

$$\int T(\eta) d\eta = \hbar. \quad (10)$$

Da $N_s(\vec{q})$ die PLANCKSche Funktion bedeutet, gilt $N_{sa}(\vec{q}) = N_{se}(\vec{q})$. Auf der rechten Seite von (8) wird ein Glied addiert und subtrahiert:

$$v_i \left(\frac{cf_0(E - \hbar \omega_s)}{\partial E} \cdot \frac{f_0(E)}{f_0(E + \hbar \omega_s)} + \frac{cf_0(E + \hbar \omega_s)}{\partial E} \cdot \frac{f_0(E) e^{\frac{\hbar \omega_s}{kT}}}{f_0(E - \hbar \omega_s)} \right),$$

so daß

$$v_i \left[- \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot \frac{f_0(E + \hbar \omega_s) e^{\frac{\hbar \omega_s}{kT}} + f_0(E - \hbar \omega_s)}{f_0(E)} + \right. \\ \left. + \frac{\partial f_0(E + \hbar \omega_s)}{\partial E} \cdot \frac{f_0(E)}{f_0(E + \hbar \omega_s)} + \frac{\partial f_0(E - \hbar \omega_s)}{\partial E} \cdot \frac{f_0 e^{\frac{\hbar \omega_s}{kT}}}{f_0(E - \hbar \omega_s)} \right]$$

in der Summe (8) Null wird. Auch die Glieder, die die Störung nicht enthalten, verschwinden wegen

$$f_0(E) (1 - f_0(E + \hbar \omega_s)) - e^{\frac{\hbar \omega_s}{kT}} \cdot f_0(E + \hbar \omega_s) (1 - f_0(E)) = 0$$

(f_0 und $N_s(\vec{q})$ sind ohne äußeres Feld im Gleichgewicht).

Wird die angegebene Rechnung ausgeführt, so resultiert

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll } i} &= \sum_{s, \vec{n}, \vec{q}} 2\pi T(\eta) \cdot \frac{G^{-3}}{2M \hbar \omega_s(\vec{q})} \cdot A_s(\vec{k}, \vec{k}') (-c_{ki}^*) N_s(\vec{q}) (v_i' - v_i) : \\ &\cdot \left[\frac{\partial f_0(E + \hbar \omega_s)}{\partial E} \cdot \frac{1}{f_0(E + \hbar \omega_s)} + \frac{\partial f_0(E - \hbar \omega_s)}{\partial E} \cdot \frac{e^{\frac{\hbar \omega_s}{kT}}}{f_0(E - \hbar \omega_s)} \right] f_0(E), \\ &i = x, y, z \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

† Im folgenden bedeutet $T(\eta)$ Funktion (9), T die Temperatur.

mit einer bequemerem Schreibweise für die eckige Klammer:

$$\frac{1}{\kappa T} \left[(1 - f_0(E + \hbar\omega_s)) + (1 - f_0(E - \hbar\omega_s)) e^{\frac{\hbar\omega_s}{\kappa T}} \right].$$

Der Ausdruck $(1 - f_0(E + \hbar\omega_s))$ stellt die Anzahl leerer Zustände mit der Energie $E + \hbar\omega_s$ dar. Der Faktor, der in (11) diesen Ausdruck zusammen mit $(v'_i - v_i)$ multipliziert, bedeutet die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons aus dem Zustande \vec{k} in den Zustand \vec{k}' , ohne Berücksichtigung des PAULI-Verbots. Die Multiplikation des gleichen Faktors mit $(1 - f_0(E + \hbar\omega_s))$, bzw. $(1 - f_0(E - \hbar\omega_s))$, ist der Übergangswahrscheinlichkeit aus \vec{k} in \vec{k}' proportional, während eine Multiplikation dieses Faktors mit $(v'_i - v_i)$ der Änderung der i -ten Geschwindigkeitskomponente pro Zeiteinheit proportional ist.

f_0 stellt den Anteil der Elektronen der Energie E an diesem Prozeß dar. Explizite Gleichungen für die c_{ki} erhalten wir durch Substitution in (11) und Integration, wobei die Werte aller Funktionen, die im Vergleich zu $\partial f_0 / \partial t$ langsam variieren, an der Stelle ζ genommen werden. (ζ Grenzenergie.)

$$\frac{d\overrightarrow{v_{\zeta i}(\vec{k})}}{dt} = - \frac{1}{c_{ki}} \overrightarrow{v_{\zeta i}(\vec{k})}, \quad i = x, y, z \quad (12)$$

mit

$$\frac{d\overrightarrow{v_{\zeta i}(\vec{k})}}{dt} = \left\{ \sum_{\substack{s, \vec{n}, \vec{q}}} \frac{G^{-3}}{2M\hbar\omega_s(\vec{q})} \cdot A_s(\vec{k}, \vec{k}') \cdot 4 \cdot \pi \cdot T(\eta) \cdot (v'_i - v_i) \times \right. \\ \left. \times N_s(\vec{q}) - \frac{\frac{\hbar\omega_s}{\kappa T}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_s}{\kappa T}}} \right\}_{E=\zeta}, \quad \overrightarrow{v_{\zeta i}(\vec{k})} = v_{\zeta i}(\vec{k}). \quad (13)$$

Der Strich bedeutet einen Energiemittelwert über verwandte Quantenzustände. Das Problem der Bestimmung der Verteilungsfunktion ist damit auf die Berechnung der Geschwindigkeitsänderung der Elektronen reduziert, die durch Zusammenstöße mit dem Gitter hervorgerufen wird. Die Interpretation dieser Gleichung ist klar.

Wir führen nun die Rechnung unter Vernachlässigung der sog. „Umklappprozesse“ durch. Die Summation über \vec{n} fällt fort, während die Summe über \vec{q} durch ein Integral ersetzt werden kann. Wir erhalten dann statt (13)

$$\frac{d\overrightarrow{v_{\zeta i}(\vec{k})}}{dt} = \left\{ \sum_s \int \frac{G^{-3}}{2M\hbar\omega_s(\vec{q})} A_s(\vec{k}, \vec{k}') \cdot 4 \cdot \pi \cdot T(\eta) (v'_i - v_i) \times \right. \\ \left. \times N_s(\vec{q}) - \frac{\frac{\hbar\omega_s}{\kappa T}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_s}{\kappa T}}} \left(\frac{G}{2\pi} \right)^3 \Omega_0 d^3q \right\}_{E=\zeta}. \quad (14)$$

Wir verwenden im weiteren folgende Relation zwischen Frequenz und Wellenzahl:

$$\omega_1 = u \cdot q, \quad \omega_{2,3} = u_{tr} \cdot q.$$

mit der Geschwindigkeit u der longitudinalen und u_{tr} der transversalen Wellen. Bei mittleren und hohen Temperaturen wird der Wellenvektor des Elektrons vorwiegend um große Wellenvektoren des Gitters geändert, und das Blochsche Verfahren ist nicht anwendbar. Wir werden deshalb die Metalle im folgenden getrennt behandeln. Bei niedrigen Temperaturen sind die Rechnungen (bei jeder Form der Energiefläche) oft weniger kompliziert.

Niedrige Temperaturen.

Die Funktion $A_s(\vec{k}, \vec{k}')$ wird hier

$$A_s(\vec{k}, \vec{k}') = A \cdot \delta_{1s}, \quad A(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{4}{9} q^2 C^2 \quad (15)$$

mit der Bindungsenergie C des Elektrons ans Gitter. Nach Einführung von Polarkoordinaten mit der Polarachse in Richtung des Energiegradienten und Integration erhalten wir mit Hilfe von (9):

$$\overline{\frac{dv_{\pm i}(\vec{k})}{dt}} = \left\{ \frac{2\hbar C^2}{9\pi M} \cdot \frac{\Omega_0}{|\text{grad } E|} \cdot \frac{1}{\kappa T} \int \overline{(v'_i - v_i)} \cdot \frac{q^3 N(\vec{q})}{\hbar \omega} dq \right\}_{E=\epsilon}, \quad (16)$$

$\overline{v'_i - v_i}$ als Mittelung über den Azimutwinkel q . v'_i kann in der Umgebung von v_i in eine TAYLOR-Reihe entwickelt werden. Die Reihe wird dann nach dem ersten Glied abgebrochen, da $q \ll \frac{1}{a}$ (a Gitterkonstante), vorausgesetzt, daß $\frac{dv_{\pm i}}{dt}$ nicht verschwindet. Der Mittelwert von $v'_i - v_i$ über φ führt zur Mittelung von q_x, q_y und q_z

$$\overline{v'_i - v_i} = \sum_j \frac{\partial v_i}{\partial k_j} \bar{q}_j, \quad j = x, y, z,$$

wobei \bar{q} nach SUPEK [4] gleich

$$\bar{q}_j = -q^2 \frac{\cos \Theta_j \cdot \varepsilon}{4 |\text{grad } E|}, \quad j = x, y, z$$

und

$$\varepsilon = \sum_i \{E_{ii} \sin^2 \Theta_i - \sum_j' E_{ij} \cos \Theta_i \cos \Theta_j\}; \quad i, j = x, y, z.$$

Θ_j sind die Winkel zwischen den Einheitsvektoren k_x, k_y, k_z und $\text{grad } E$. Wir führen nun folgende Bezeichnungen ein:

$$R_i = \sum_j \frac{\partial v_i}{\partial k_j} \frac{q_j}{q^2} \cdot \frac{1}{|\text{grad } E|}, \quad i, j = x, y, z. \quad (17)$$

Dann ist $\frac{\overline{dv_{\zeta i}}}{dt}$ durch

$$\frac{\overline{dv_{\zeta i}}}{dt} = \left\{ \frac{2 \hbar C^2}{9 \pi M} \cdot \Omega_0 \cdot \frac{1}{\kappa \Theta} \cdot \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 \cdot q_{\max}^6 \cdot R_i \right\}_{\zeta} \cdot I_5; \quad I_5 = \int_0^{\Theta/T} \frac{\xi^5 d\xi}{(e^{\xi} - 1)(1 - e^{-\xi})} \quad (18)$$

gegeben, und

$$c_{\vec{k}i}^{-} = \bar{v}_{\zeta i} \left\{ \frac{2 \hbar C^2}{9 \pi M} \cdot \Omega_0 \cdot \frac{1}{\kappa \Theta} \cdot \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 \cdot q_{\max}^6 \cdot R_i \right\}_{\zeta}^{-1} \cdot I_5^{-1}.$$

Durch die Funktionen R_i sind zwei wichtige Funktionen in den Ausdruck für $c_{\vec{k}i}^{-}$ eingeführt. Es sind dies $\frac{1}{\hbar} \frac{\partial v_i}{\partial k_j}$ und $\varepsilon / |\text{grad } E|$.

Die erste kann formal mit einer Masse verglichen werden, während die zweite die mittlere Krümmung der Energiefläche darstellt. Wir schließen daraus, daß die Eigenschaften der Energieflächen die Leitfähigkeit in erheblichem Maße bestimmen werden.

Der Fall sphärisch-symmetrischer Energiefläche.

Für $E = E(|\vec{k}|)$, gilt

$$v_i = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \cdot \frac{k}{k}$$

und nach (18)

$$\left(\frac{\overline{dk_i}}{dt} \right)_{\zeta} = - \frac{1}{c} \bar{k}_{\zeta i},$$

mit

$$c = c_{\vec{k}x} = c_{\vec{k}y} = c_{\vec{k}z}.$$

Unter Vernachlässigung von Umklappprozessen, sowie der Annahme, daß $A_s(\vec{k}, \vec{k}')$ durch (15) gegeben ist (dies bleibt für alle Temperaturen richtig), finden wir, daß die Konstante c der Gleichung genügt, die SUPEK für die Relaxationszeit gefunden hat [4], [14]. Man erkennt, daß unsere Rechnungen für den Fall sphärisch symmetrischer Energieflächen zu dem gleichen Resultat führen, wie die bisherigen Methoden.

2.3 Stromdichte und elektrische Leitfähigkeit. Die Stromdichte ist durch

$$\vec{J} = 2e \int \vec{v} f \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \quad (20)$$

gegeben. Die Integration über E kann sofort durchgeführt werden, da die $c_{\vec{k}i}^{-}$ unabhängig von E und v_i als Funktion von E betrachtet im Vergleich zu $\partial f_0 / \partial E$ nur langsam variiert.

Für jede Komponente erhalten wir:

$$J_i = \sum_j \sigma_{ij} E_j$$

mit dem Leitfähigkeitstensor σ_{ij} . Der explizite Ausdruck für diesen Tensor lautet

$$\sigma_{ij} = 2e^2 \int \frac{v_i v_j \epsilon_{kj}^\sigma}{|\text{grad } E|} \cdot \frac{dS}{(2\pi)^3} \quad (21)$$

mit dem Flächenelement dS der Grenzenergiefläche.

Die Kenntnis der Funktionen $c_{k_i}^\sigma$ setzt uns in die Lage, den Leitfähigkeitstensor zu berechnen, womit unser Problem gelöst ist. Da in den Rechnungen über die Elektronenzustände nichts vorausgesetzt wird, gelten die Überlegungen für alle Metalle und hängen von den Näherungen, die für die Elektronenzustände durchgeführt werden, nicht ab.

3. Die Berechnung der Leitfähigkeit von Alkalimetallen.

Wir verwenden die Näherung gebundener Elektronen, die in früheren Arbeiten nicht konsequent durchgeführt werden konnte.

Bekanntlich besitzen die Alkalimetalle räumlich zentrierte Gitter mit einem Valenzelektron. Deshalb gilt:

$$\sigma_{ij} = \sigma \cdot \delta_{ij}$$

(so daß es genügt, eine der Funktionen, z. B. $c_{k_x}^\sigma$ zu berechnen), und

$$E = E_0 + C_0 + 8A \cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_y}{2} \cos \frac{ak_z}{2}$$

mit allgemein bekannten Größen E_0, C_0, A . Die Grenzenergie liegt in der Mitte eines Energiebandes. Die Energiefläche in der ersten BRILLOUINSCHEN Zone ist gleich der Oberfläche eines Würfels mit der Kantenlänge $2\pi/a$ (Fig. 1).

Die Komponenten der Geschwindigkeiten sind

$$v_i = -\frac{4Aa}{\hbar} \sin \frac{ak_i}{2} \cos \frac{ak_j}{2} \cos \frac{ak_l}{2}, \quad \left\{ \begin{array}{l} i \neq j \neq l \\ i, j, l = x, y, z. \end{array} \right\} \quad (22)$$

Nur die auf den Energieflächen senkrechten Komponenten sind ungleich Null.

Aus diesem Grunde ändert die i -te Komponente des äußeren Feldes nur die i -te Geschwindigkeitskomponente. Wegen (15) gilt

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\overline{v_{ix}}}{dt} &= \frac{2\hbar C^2}{9\pi M} \cdot \frac{\Omega_0}{\kappa T} \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{\hbar^2} \times \\ &\times \int (-4Aa) \left[\sin \frac{ak_x + aq_x}{2} \cos \frac{ak_y + aq_y}{2} \cos \frac{ak_z + aq_z}{2} - \right. \\ &\left. - \sin \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_y}{2} \cos \frac{ak_z}{2} \right] \cdot T(\eta) \frac{q^2}{1 - e^{-\frac{q^2}{\hbar\omega_s} \kappa T}} N(\vec{q}) d q_x d q_y d q_z. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

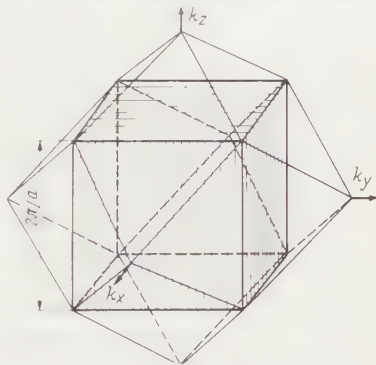


Fig. 1. Die Grenzenergiefläche.

Zunächst berechnen wir die Änderung der Elektronengeschwindigkeit auf der oberen Seite ($k_x = \frac{\pi}{a}$) der Energiefläche.

Die Energiebilanz lautet:

$$\left. \begin{aligned} \eta &= -8A \sin \frac{aq_x}{2} \cos \frac{ak_y + aq_y}{2} \cos \frac{ak_z + aq_z}{2} \pm \hbar u q \\ \text{und} \\ d\eta &= -4A \cos \frac{aq_x}{2} \cos \frac{ak_y + aq_y}{2} \cos \frac{ak_z + aq_z}{2} d(aq_x) + \\ &\quad + 4A \sin \frac{aq_x}{2} \sin \frac{ak_y + aq_y}{2} \cos \frac{ak_z + aq_z}{2} d(aq_y) + \\ &\quad + 4A \sin \frac{aq_x}{2} \cos \frac{ak_y + aq_y}{2} \sin \frac{ak_z + aq_z}{2} d(aq_z). \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Das Glied $\hbar u q$ können wir in (24) wegen seiner relativen Kleinheit vernachlässigen. Nur bei sehr tiefen Temperaturen müßte man es in Betracht ziehen. Da weiter $T(\eta)$ bei $\eta=0$ ein scharfes Maximum besitzt, kommt man mit dem mit $d(aq)$ versehenen Glied aus, und es kann in (23) über η statt q_x integriert werden:

$$\begin{aligned} \frac{d\overline{v_{\zeta x}}}{dt} &= \frac{C^2}{9\pi^2 M} \cdot \frac{\Omega_0}{\kappa T} \int \left[\cos \frac{ak_y + aq_y}{2} \cos \frac{ak_z + aq_z}{2} - \cos \frac{ak_y}{2} \cos \frac{ak_z}{2} \right] \times \\ &\quad \times \frac{1}{\cos \frac{ak_y + aq_y}{2} \cos \frac{ak_z + aq_z}{2}} \cdot \frac{q^2}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{\kappa T}}} \cdot N(\vec{q}) dq_y dq_z. \end{aligned}$$

Schließlich ist q eine kleine Größe, weshalb im Integrandennenner der Mittelwert genommen werden kann:

$$\begin{aligned} &\frac{\cos \frac{ak_y + aq_y}{2} \cos \frac{ak_z + aq_z}{2}}{\cos \frac{ak_y + aq_y}{2} \cos \frac{ak_z + aq_z}{2}} \\ &= \left(1 - \frac{\left(\frac{aq_{y \max}}{2} \right)^2}{3!} + \dots \right)^2 \cos \frac{ak_y}{2} \cos \frac{ak_z}{2} = \cos \frac{ak_y}{2} \cos \frac{ak_z}{2}. \end{aligned}$$

(wegen $\left(\frac{aq_{y \max}}{2} \right)^2 \ll 1$ für $T \leq \Theta$). Im Zähler wird der erste Summand nach q_y, q_z entwickelt, und die Reihe nach den ersten bei der Integration nicht verschwindenden Gliedern abgebrochen. Unter Einführung von Polarkoordinaten für jeden Punkt der Fläche resultiert:

$$\frac{d\overline{v_{\zeta x}}}{dt} = -\frac{C^2}{9\pi M} \cdot \frac{\Omega_0}{4} \cdot a^2 \cdot q_{\max}^6 \cdot \frac{1}{\kappa \Theta} \cdot \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 \cdot I_5. \quad (25)$$

Entsprechende Ergebnisse gelten für die untere Seite $k_x = -\frac{\pi}{a}$. Auf der anderen Seite ist $\frac{d\overline{v_{\zeta x}}}{dt} = 0$. Durch Substitution von (25) in (12) bekommt man

$$c_{k_x}^{\rightarrow} = \frac{9\pi M}{\hbar C^2} \cdot \frac{16|A|}{\Omega_0 a} \cdot \kappa \cdot \Theta \left(\frac{\Theta}{T} \right)^5 \cdot \frac{1}{q_{\max}^6} \cdot \frac{1}{I_5} \cos \frac{ak_y}{2} \cos \frac{ak_z}{2}.$$

Auf den Lateralflächen ist $c_{k_x} = 0$. Nach (21) wird die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{4e^2}{\hbar^3 \pi^2} \cdot \frac{36M}{q_{\max}^6 \Omega_0} \cdot \frac{A^2}{C^2} \cdot \kappa \cdot \Theta \cdot \left(\frac{\Theta}{T}\right)^5 \cdot \frac{1}{I_5} \cdot \frac{32}{a^2} \times \\ \times \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \frac{a k_y}{2} \cos^2 \frac{a k_z}{2} d \frac{a k_y}{2} d \frac{a k_z}{2}$$

mit dem Wert $\pi^2/16$ für das Integral, so daß man

$$\sigma = \frac{288e^2 M}{\hbar^3 \Omega_0 q_{\max}^6} \cdot \frac{1}{a^2} \cdot \frac{A^2}{C^2} \cdot \kappa \cdot \Theta \cdot \left(\frac{\Theta}{T}\right)^5 \cdot \frac{1}{I_5} \quad (26)$$

erhält.

Die Temperatur bis zu der (26) gilt, ist durch die Forderung gegeben, daß in der Entwicklung von $v'_x - v_x$ nur die Glieder mit q_y^2 und q_z^2 behalten werden. Wegen des Verschwindens von Integralen mit Gliedern ungerader Ordnung, und wegen $\bar{q} < q_{\max}$ für $T \leq \Theta$, gilt diese Berechnung sicher bis zur DEBYESchen Temperatur.

(26) ist gegenüber schon bekannten Gleichungen aus zwei Gründen verschieden. Erstens enthält (26) nur theoretisch bestimmbare Größen, zum zweiten enthält (26) die Austauschenergie A . Diese Tatsache ist von besonderer Bedeutung. Bei einer Zunahme von A wird das Elektron „freier“ und die Leitfähigkeit wächst an. Dagegen bedeutet eine Zunahme der Bindungsenergie C eine stärkere Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitter, die Leitfähigkeit nimmt ab. Die Größenordnung von C ist 10 eV. Die Größe des Betrages der Austauschenergie hängt sehr vom Energieband ab. Elektronen in niedrigen Energiezuständen besitzen kleine A -Werte. So gilt z.B. für K -Elektronen im Natrium $|A| \approx 10^{-20}$ eV. Da für diesen Fall C von ähnlicher Größenordnung wie bei höheren Elektronenzuständen ist, wird der Quotient $|A|/C$ sehr klein. Deshalb beeinflussen Elektronen niedriger Energiezustände die elektrische Leitfähigkeit auch bei ungefüllten Bändern nur wenig. Die Stärke der Bindung zwischen Elektronen und Gitterionen dagegen beeinflußt die Leitfähigkeit stark.

Die Temperaturabhängigkeit dieser Theorie ist die gleiche, wie die früherer Arbeiten. Die Hauptschwierigkeit bei der Berechnung liegt in der Ermittlung des Quotienten A^2/C^2 . Wir vergleichen deshalb die experimentellen und theoretischen Werte dieses Quotienten für Natrium (Tabelle 1) und andere Alkalimetalle (Tabelle 2). Die theoretischen Werte

Tabelle 1.

	Θ	$9 \cdot 10^{-5} \cdot \sigma_{\text{exp}}$ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} (T=20,4^\circ \text{K})$	A (eV)	C_B (eV)	C_N (eV)	$\left(\frac{ A }{C_B}\right)_{\text{theor}}$	$\left(\frac{ A }{C_N}\right)_{\text{theor}}$	$\left(\frac{ A }{C}\right)_{\text{exp}}$
Na	160	38,46	— 14,0	14,96	31,0 ₃	0,93	0,45	0,55

Tabelle 2.

	L ₁	K	Rb	Cs
Θ	363	100	68	54
$9 \cdot 10^{-5} \sigma_{\text{exp}}$	7,56	43,06	35,02	27,11
$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} (T = \Theta)$				
$ A /(C)_{\text{exp}}$	0,32 ₈	0,51	0,26 ₆	0,15 ₁

sind einmal unter der Annahme deformierbarer Ionen, zum anderen für feste Ionen berechnet worden. Die experimentellen Werte stammen von GRÜNEISEN [5].

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung gut. Die Näherungen für deformierbare Ionen und die für feste Ionen weichen in entgegengesetztem Sinn von den wahren Werten ab. Die Näherung für feste Ionen ist besser.

4. Weitere Resultate und Bemerkungen.

Die Resultate des zweiten Teils haben wir auch auf die Berechnung der Leitfähigkeit von anderen Metallen mit kubischem Gitter, unter der Voraussetzung niedriger Temperaturen und unter Verwendung der Näherung für gebundene Elektronen, angewandt. Da die Lage der Grenzenergie unbekannt ist, können diese Resultate nicht mehr direkt mit der Erfahrung verglichen werden. Wir geben infolge der Langwierigkeit der Rechnungen hier nur die wichtigsten Resultate wieder:

1. Die Stärke der Bindungsenergie zwischen Elektronen und Gitterionen beeinflusst die Leitfähigkeit beträchtlich.
2. Das äußere Feld verursacht in den meisten Metallen zwei Arten von Strömen, von denen einer mit, der andere entgegen dem Feld läuft.
3. Die Energiefläche bestimmt die Stromrichtung vollständig.
4. Die Existenz zweier Ströme ist eng mit dem Auftreten des anomalen HALL-Effekts verbunden.
5. In Metallen mit einfachem oder räumlich zentriert kubischem Gitter ergeben sich für komplementäre Füllungen des Energiebandes gleiche Resultate. (Es ist also gleichgültig, ob $\frac{1}{6}$ oder $\frac{5}{6}$ der Zustände gefüllt sind.)

6. Metalle mit einfacher kubischer oder räumlich zentrierter Struktur haben zahlreiche gemeinsame Eigenschaften und unterscheiden sich vielfach von Metallen mit flächenzentrierter Struktur.

7. Die Temperaturabhängigkeit ist die gleiche wie bei den Alkalimetallen.

Man erkennt, daß unsere Schlüsse das qualitative Verhalten der Metalle gut wiedergeben und nicht durch die Theorie sphärisch symmetrischer Energieflächen erhalten werden können.

Diese Resultate beweisen die Wichtigkeit der Kenntnis von Energiezuständen und im besonderen der Energiefläche. Mit der Näherung für den Fall gebundener Elektronen können wir uns nicht zufrieden geben, obgleich die numerischen Resultate gut sind. (Diese Näherung gibt zu große Werte für A und C . Bei der Quotientenbildung kompensieren sich diese Fehler.) Es wird deshalb notwendig sein, entweder eine Zellenapproximation zu verwenden, oder neue Methoden für eine Näherung zu suchen, die zwischen den Näherungen für freie und gebundene Elektronen liegt.

Anhang I.

Aus den Gln. (4) und (5) folgt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = & L \{ (1 + N_s(\vec{q})) (f_{0a} + \mu_a v_{xa} c_x + \mu_a v_{ya} c_y + \mu_a v_{za} c_z) \times \\ & \times (1 - f_0 - \mu v_x c_x - \mu v_y c_y - \mu v_z c_z) - \\ & - N_s(\vec{q}) (1 - f_{0a} - \mu_a v_{xa} c_x - \mu_a v_{ya} c_y - \mu_a v_{za} c_z) \times \\ & \times (f_0 + \mu v_x c_x + \mu v_y c_y + \mu v_z c_z) + \\ & - N_s(\vec{q}) (f_{0e} + \mu_e v_{xe} c_x + \mu_e v_{ye} c_y + \mu_e v_{ze} c_z) \times \\ & \times (1 - f_0 - \mu v_x c_x - \mu v_y c_y - \mu v_z c_z) - \\ & - (1 + N_s(\vec{q})) (f_0 + \mu v_x c_x + \mu v_y c_y + \mu v_z c_z) \times \\ & \times (1 - f_0 - \mu_e v_{xe} c_x - \mu_e v_{ye} c_y - \mu_e v_{ze} c_z) \}. \end{aligned}$$

L ist eine Abkürzung für die Operationen vor der geschweiften Klammer in (8), μ bedeutet $e \frac{\partial f_0}{\partial E}$. Statt $F_i c_{k_i}$ schreiben wir c_i . Durch Addition und Subtraktion von

$$2f_{0a}(1 - f_0) + 2f_0(1 - f_{0e})$$

zu dem Faktor von $1 + N_s(\vec{q})$ in der geschweiften Klammer und

$$2f_{0e}(1 - f_0) + 2f_0(1 - f_{0a})$$

zu dem Faktor von $N_s(\vec{q})$, erhalten wir unter Vernachlässigung der quadratischen Glieder und mit Hilfe der Relation

$$f_0(E) (1 - f_{0a}(E)) - e^{\frac{\hbar \omega_a}{kT}} f_{0a}(E) (1 - f_0(E)) = 0$$

das Endresultat

$$L\{\} = \sum_{i=x,y,z} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll } i}$$

und daraus folgt, nach (2) die Behauptung im Text.

Anhang 2.

Aus

$$\psi_{\vec{k}} = K \sum_{\vec{n}} e^{i \vec{k} \vec{n}} \psi_0(\vec{r} - \vec{n})$$

bzw.

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = K \sum_{\vec{n}} e^{i \vec{k}(\vec{n} - \vec{r})} \psi_0(\vec{r} - \vec{n}),$$

wo K durch die Relation

$$\int |u_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 d\tau_0 = 1$$

bestimmt ist, erhalten wir, wegen

$$C_B = \frac{\hbar^2}{2m} \int |\text{grad } u_{\vec{k}}|^2 d\tau_0$$

(der Index B bedeutet, daß wir die Näherung gebundener Elektronen benutzen), endlich die folgende Gleichung

$$C_B = \frac{\hbar^2}{2m} G^{-3} \frac{1}{\int |\psi_0(\vec{r} - \vec{n})|^2 d\tau_0} \int \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{n}'} e^{i \vec{k}(\vec{n} - \vec{n}')} \left[k^2 \psi_0^*(\vec{r} - \vec{n}') \cdot \psi_0(\vec{r} - \vec{n}) + \right. \\ \left. + \frac{d\psi_0^*(\vec{r} - \vec{n}')}{dr} \cdot \frac{d\psi_0(\vec{r} - \vec{n})}{dr} \right] d\tau_0.$$

$\psi_0(\vec{r} - \vec{n})$ ist die Wellenfunktion des Elektrons im freien Atom, das am Gitterpunkt \vec{n} liegt. In der Doppelsumme ziehen wir die Glieder mit $\vec{n} = \vec{n}'$ zusammen, und summieren zuerst über \vec{n} ; wir ziehen nur die Gitterpunkte in Betracht, die zu \vec{n} benachbart sind.

$$C_B = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\int |\psi_0(\vec{r} - \vec{n})|^2 d\tau_0} \int \left[k^2 |\psi_0(\vec{r} - \vec{n})|^2 + \left(\frac{d\psi_0}{dr} \right)^2 \right] d\tau_0 + \\ + 8 \left[k^2 \int \psi_0^*(\vec{r} - \vec{n} - \vec{1}) \cdot \psi_0(\vec{r} - \vec{n}) d\tau_0 + \int \frac{d\psi_0^*(\vec{r} - \vec{n} - \vec{1})}{dr} \times \right. \\ \left. \times \frac{d\psi_0(\vec{r} - \vec{n})}{dr} d\tau_0 \right] (\zeta - E_0 - C_0).$$

In den Alkalimetallen haben wir $\zeta = E_0 + C_0$ und somit

$$C_B = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\int_0^{r_0} r \psi_0^2(\vec{r}) dr} \int_0^{r_0} \left[k^2 \psi_0^2 + \left(\frac{d\psi_0}{dr} \right)^2 \right] r^2 dr.$$

r_0 ist der Radius einer Kugel deren Inhalt gleich dem Inhalt einer Elementarzelle ist. Für Natrium haben wir folgende numerische Werte:

$$r_0 = 3,96 \text{ at. Einh.}, k^2 = 0,846 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}, \quad C_B = 14,96 \text{ eV.}$$

Wir haben die von HARTREE [16] tabellierten Werte der Wellenfunktion des Valenzelektrons benützt. Eine ähnliche Rechnung ergibt aus

$$C_N = \frac{1}{N} C_F - \int V |u_i|^2 d\tau_0$$

den Wert $C_N = 31,03$ eV. Die Konstante A ist aus SOMMERFELD-BETHE [3] entnommen. ($A = -14$ eV.)

Für viele Ratschläge und ständige Unterstützung möchte ich meinen herzlichsten Dank Herrn Professor I. SUPEK aussprechen, auf dessen Anregung diese Arbeit entstanden ist.

Literatur.

- [1] BLOCH, F.: Z. Physik **58**, 555 (1929). — [2] BLOCH, F.: Z. Physik **59**, 208 (1930). — [3] SOMMERFELD, A., u. H. BETHE: Handbuch der Physik, Bd. XXIV/2. 1932. — [4] SUPEK, I.: Z. Physik **117**, 125 (1941). — [5] GRÜNEISEN, E.: Erg. exakt. Naturwiss. **50**, 21 (1945). — [6] KOHLER, M.: Z. Physik **124**, 772 (1948). — [7] KOHLER, M.: Z. Physik **125**, 679 (1949a). — [8] SCHOTTKY, W.: Ann. Physik **6**, 193 (1949). — [9] SONDHEIMER, E. H.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **203**, 75 (1950). — [10] BLACKMAN, M.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **64**, 681 (1951). — [11] KLEMENS, P. G.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **64**, 1030 (1951). — [12] BATHIA, A. B.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **65**, 188 (1952). — [13] KOPPE, M.: Z. Naturforsch. **7a**, 17, 156 (1952). — [14] SUPEK, I.: Proc. Yugosl. Acad. Sci. (im Druck). — [15] WILSON, A. H.: The Theory of Metals, 2. Aufl. 1953. — [16] HARTREE, D. R., and W. HARTREE: Proc. Roy. Soc. Lond. A **193**, 299 (1948).

Zagreb, Physikalisches Institut „Ruder Bosković“.

Über eine $\gamma\text{-}\gamma$ -Winkelkorrelation beim Zerfall von ^{99}Mo und das Termschema des $^{99}\text{Tc}^*$.

Von

U. CAPPELLER und R. KLINGELHÖFER.

Mit 6 Figuren im Text.

(Eingegangen am 16. Juli 1954.)

Beim Zerfall von ^{99}Mo werden $\gamma\text{-}\gamma$ -Koinzidenzen beobachtet; ihre Rate hängt vom Winkel zwischen den gleichzeitig emittierten Quanten ab. Die aufgefundene Anisotropie beträgt etwa 20%. Diese Aussage kann zusammen mit anderen Informationen über den Zerfall des ^{99}Mo dazu herangezogen werden, den Spin und die Parity des Grundzustandes von ^{99}Mo auf $\frac{1}{2}\hbar, +$ und die der höheren angeregten Zustände im ^{99}Tc : 181 keV-Niveau auf $\frac{3}{2}\hbar, +$ und 921 keV-Niveau auf $\frac{1}{2}\hbar, -$ festzulegen.

1. Einleitung.

Der Zerfall von ^{99}Mo ($T_{\frac{1}{2}} = 67,5 h$) ist schon wiederholt untersucht worden¹⁻⁵. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist — Einzelergebnisse gegeneinander ausgewogen — in Fig. 1 zusammengefaßt⁶.

^{99}Mo kann demnach in verschiedener Weise durch einen β^- -Zerfall in den Kern ^{99}Tc übergehen. Den Hauptanteil bilden die beiden Übergänge mit den Grenzenergien $E_{\beta_1} = 1,23 \text{ MeV}$ und $E_{\beta_2} = 0,45 \text{ MeV}$; sie sind mit Sicherheit festgestellt worden. Ihre Intensitäten verhalten sich etwa wie 4:1. Außerdem soll noch ein energieärmerer β^- -Übergang β_3 mit einer oberen Grenzenergie von etwa 80 keV existieren. Weitere Übergänge sind nicht beobachtet worden.

Neben diesen zum ^{99}Tc führenden β^- -Übergängen ist der Zerfall des ^{99}Tc -Kernes in den stabilen ^{99}Ru -Kern zu erwähnen ($T_{\frac{1}{2}} = 3 \cdot 10^5 a$) ($E_{\beta_1} = 0,296 \text{ MeV}$); er stört bei den hier beschriebenen Untersuchungen nicht.

* Vorgetragen auf der Tagung der Physikalischen Gesellschaft Hessen-Mittelrhein und Württemberg-Baden-Pfalz am 30. 4. 54. Siehe U. CAPPELLER u. R. KLINGELHÖFER, Physik. Verh. **3**, 68 (1954).

¹ MEDICUS, H., D. MAEDER u. H. SCHNEIDER: Helv. phys. Acta **22**, 603 (1949).

² MEDICUS, H., D. MAEDER u. H. SCHNEIDER: Helv. phys. Acta **24**, 72 (1951). Phys. Rev. **81**, 652 (1951).

³ SCHNEIDER, H., O. HUBER, F. HUMBEL, A. DE SHALIT u. W. ZÜNTI: Helv. phys. Acta **25**, 259 (1952).

⁴ BUNKER, M. E., u. R. CANADA: Phys. Rev. **80**, 961 (1950).

⁵ MIHELICH, J. W., M. GOLDBABER u. E. WILSON: Phys. Rev. **82**, 972 (1951); **83**, 216 (1951).

⁶ Vgl. z.B. auch GOLDBABER, M., u. R. D. HILL: Rev. Modern Phys. **24**, 179 (1952).

Die vom ^{99}Mo ausgehenden β^- -Übergänge führen zu verschiedenen angeregten Zuständen des ^{99}Tc -Kernes. Der energiereichere Übergang β_1 führt zu einem $6h$ -Isomer, das in einer γ - γ -Kaskade mit $E_{\gamma_1} = 2 \text{ keV}$ und $E_{\gamma_2} = 140 \text{ keV}$ in den Grundzustand des ^{99}Tc -Kernes übergeht. Der energieschwächere Übergang β_2 führt zu einem Niveau des ^{99}Tc -Kernes bei 921 keV . Dieser Übergang ist mit der Emission verschiedener γ -Strahlungen verbunden ($E_{\gamma_3} = 779/781 \text{ keV}$, $E_{\gamma_4} = 740 \text{ keV}$, $E_{\gamma_5} = 181 \text{ keV}$, $E_{\gamma_6} = 39 \text{ keV}$); sie lassen sich in der in Fig. 1 angegebenen Weise dem Termschema des ^{99}Tc einordnen.

Der dritte β -Übergang führt zu einem Niveau bei 1288 keV ; er ist mit einer γ -Strahlung von $E_{\gamma_7} = 367 \text{ keV}$ verknüpft. Überdies soll eine weitere γ -Strahlung ($E_{\gamma} = 850 \text{ keV}$) existieren⁸.

Für die Intensitäten der einzelnen γ -Übergänge liegen keine Messungen vor, in denen die Intensitäten aller bisher bekannt gewordenen γ -Strahlungen miteinander verglichen werden. Lediglich für die Intensitätsverhältnisse einzelner γ -Strahlungen liegen genauere Meßergebnisse vor; sie sind in Tabelle 1 in den ersten beiden Zeilen zusammengestellt. Um

hieraus Intensitätswerte für das gesamte γ -Spektrum abzuleiten, kann man versuchen, die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen unter

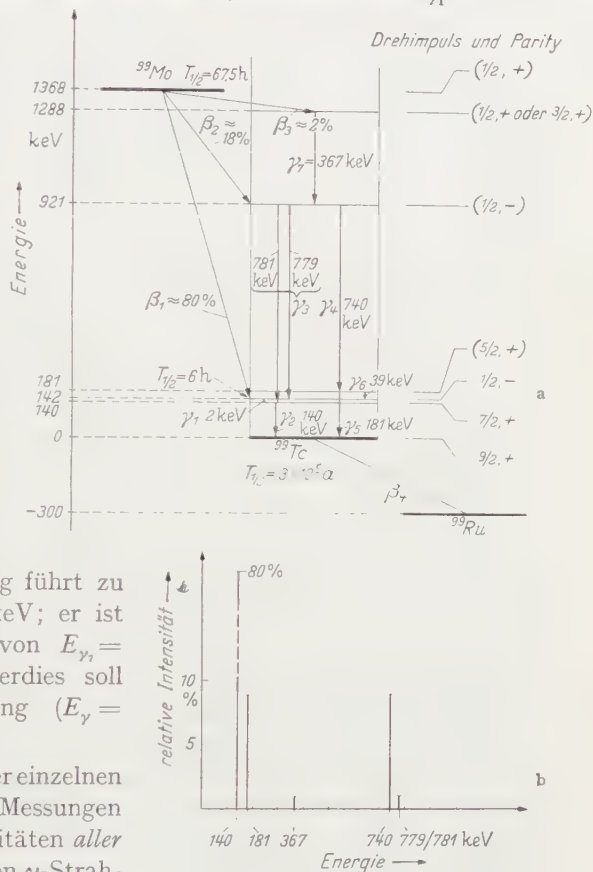


Fig. 1 a u. b. Das γ -Spektrum beim Zerfall von ^{99}Mo und das Termschema des ^{99}Tc .

a Das Termschema des ^{99}Tc . Die eingeklammerten Drehimpuls- und Parity-Angaben sind das Ergebnis dieser Arbeit.

b Das γ -Spektrum beim Zerfall von ^{99}Mo . Die Intensitäten sind der dritten Zeile von Tabelle 1 entnommen.

⁷ Vgl. ²⁴.

⁸ MARTY-WOLLMAN, N.: Ann. physique **6**, 622 (1951). Diese Strahlung könnte auch dem bei der Präparatherstellung mitgebildeten und bei der chemischen Aufarbeitung nicht abgetrennten Tc-Isotop zugeschrieben werden. Vgl. MEDICUS².

Tabelle 1. *Relative Intensitäten und Konversionskoeffizienten beim Zerfall von ^{99}Mo . Die Einzelergebnisse der ersten beiden Zeilen sind in der dritten versuchsweise aneinander angeglichen.*

γ -Energie [keV]	140	181	367	740	779
Autoren	relative Intensität				
MEDICUS u. a. ^{1,2}	900	≈ 15	≈ 40	100	
BUNKER u. a. ³	8	1†	9,6	100	14,4
Diese Arbeit	80	9	1	9	1
	α_K/α_L				
BUNKER u. a. ³	9 ± 2	≈ 5	keine Angaben		

† Ein Anschluß an die Intensitätsangaben der energiereicheren Strahlung ist hier nicht möglich.

Beachtung der dort speziell vorliegenden Beobachtungsbedingungen aneinander anzugleichen. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 in der dritten Zeile aufgeschrieben. Die dieser Zusammenstellung entsprechende spektrale Verteilung ist in Fig. 1 b aufgetragen. Auf die Ausdeutung dieser Intensitätswerte wird in der Diskussion weiter unten noch einzugehen sein.

Schließlich sind in Fig. 1 neben den einzelnen Niveaus Drehimpulsquantenzahlen und Parities eingetragen. Von diesen Werten ist der Drehimpuls ($I = 9/2$) des Grundzustandes des ^{99}Tc -Kernes in jüngster Zeit direkt bestimmt worden^{9,10}; sein Wert bestätigt die Voraussagen des Schalenmodells. Die Parity dieses Zustandes dürfte dementsprechend als gerade anzusehen sein.

Im Anschluß hieran ergeben sich die Drehimpulszahlen und Parities des 140 keV-Niveaus und des 142 keV-Niveaus aus der Lebensdauer des 142 keV-Zustandes, Beobachtungen der Konversionskoeffizienten für die 140 keV- und die 2 keV-Strahlung und der Intensität der cross-over-Strahlung. Alle diese schon länger bekannten Werte sind in Fig. 1 nicht eingeklammert eingetragen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die in Fig. 1 eingeklammerten Drehimpulsquantenzahlen und Parities der übrigen Niveaus des ^{99}Tc -Kernes und des Grundzustandes des ^{99}Mo -Kernes festzulegen. Zu dieser Festlegung führt die Beobachtung einer Anisotropie in der Winkelkorrelation zwischen den beim Zerfall von ^{99}Mo gleichzeitig emittierten γ -Quanten¹¹. Über die Vorbedingungen für diese Beobachtung, die aus

⁹ KESSLER, K. G., u. W. F. MEGGERS: Phys. Rev. **80**, 905 (1951).

¹⁰ KESSLER, K. G., u. R. E. TREES: Phys. Rev. **92**, 303 (1953).

¹¹ γ - γ -Koinzidenzen sind schon von MANDEVILLE, C. E., u. M. V. SCHERB [Phys. Rev. **73**, 848 (1948)] beobachtet worden, ohne daß dort auf Winkelkorrelationsfragen eingegangen worden wäre.

ihr zu ziehenden Folgerungen und die aus diesen Folgerungen im Zusammenhang mit anderen Informationen über den Zerfall des ^{99}Mo zu ziehenden Schlüsse wird im folgenden berichtet.

2. Strahlungsquelle.

Als Strahlungsquelle für die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen diene metallisches Molybdän, das im Pile mit Neutronen bestrahlt worden war. Hierbei können die radioaktiven Kerne ^{93}Mo , $^{93}\text{Mo}^*$ und ^{99}Mo gebildet werden.

Von diesen zerfällt der Kern $^{93}\text{Mo}^*$ mit 6,7 h Halbwertszeit in den Grundzustand von ^{93}Mo . Diese Aktivität war bei Beginn der hier beschriebenen Messungen schon weitgehend abgeklungen. Über den weiteren Zerfall des Grundzustandes des ^{93}Mo -Kernes ist nur wenig bekannt; man weiß nur, daß dieser Kern mit einer großen Halbwertszeit ($T_{1/2} > 2 a$) durch einen Elektroneneinfang in den stabilen Kern ^{93}Nb zerfällt.

Die Hauptaktivität einer neutronenbestrahlten Molybdänprobe ist dem Zerfall des hier interessierenden Kernes ^{99}Mo zuzuordnen.

Die Messungen der vorliegenden Arbeit bestätigen diese Zuordnung; alle gemessenen Zählraten klingen mit der dem ^{99}Mo eigenen Halbwertszeit ($T_{1/2} = 67,5 \text{ h}$) ab.

3. Meßapparatur.

Zur Durchführung der Messungen diene eine Koinzidenzapparatur üblicher Anordnung¹² (Fig. 2).

Zum Nachweis der γ -Quanten wurden Na(Tl)-J-Szintillationskristalle ($20 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$) benutzt. Die in ihnen ausgelösten Lichtimpulse werden je einem Photomultiplier¹³ zugeleitet; am Ausgang des Photomultipliers entstehen so Spannungsimpulse mit einer mittleren Größe von

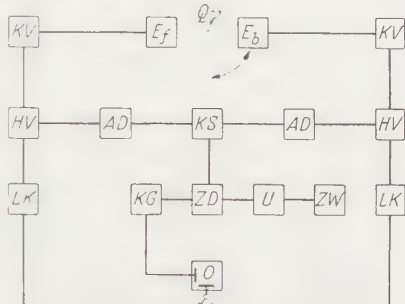


Fig. 2. Koinzidenzanordnung zur Beobachtung von Winkelkorrelationen.

Q_γ γ -Quelle, E_f , E_b fester und beweglicher Empfänger (Szintillationskristall mit Photomultiplier), KV Kathodenverstärkerstufe, HV Hauptverstärker, AD Amplitudendiskriminator, KS Koinzidenzstufe, LK Laufzeitkette, ZD Zeitdiskriminator, KG Kippgerät (Synchroskop), O Oszillographenröhre (Synchroskop), U Untersetzter, ZW Zahlwerk. Die Einzelraten der beiden Szintillationszähler E_f und E_b werden mit der gleichen Zählordnung (U und ZW) dadurch gemessen, daß durch einen Eingriff in die Gleichstromverhältnisse der Koinzidenzstufe künstlich Koinzidenzberentschaft wahlweise für den einen oder den anderen der beiden Zähler hergestellt wird.

¹² Technische Einzelheiten sind der Diplomarbeit von R. KLINGELHÖFER, Marburg 1954, zu entnehmen.

¹³ Type FS 9/A, Fernseh-G.m.b.H., Darmstadt.

etwa 50 mV. Diese Spannungsimpulse werden dann über je eine Phasendrehstufe, Kathodenverstärker und je einen Verstärker ($V = 100$; rise time $3 \cdot 10^{-7}$ sec) zu zwei Amplitudendiskriminatoren geleitet. Dort wird für jeden genügend großen Signalimpuls das zum Betrieb der Koinzidenzstufe notwendige stets gleich große und stets gleich lange Koinzidenzsignal (Dauer: $2 \cdot 10^{-7}$ sec, RC-clipping) gebildet.

Zur Einstellung der Amplitudendiskriminatoren diente eine Synchroskopeinrichtung. Ihre Auslösung wurde jedoch nicht wie üblich durch die Signalimpulse, sondern erst durch die Koinzidenzsignale vom Ausgang des Diskriminators her vorgenommen. Man erhält so einen direkten Überblick¹⁴ über die Einstellung der Amplitudendiskriminatoren. Insbesondere kann man mit Hilfe dieser zusätzlichen Synchroskopeinrichtung die Schwellenwerte der Diskriminatoren leicht so einstellen, daß nur Signalimpulse von einer direkt übersehbaren Größe zur Bildung von Koinzidenzsignalen für die Koinzidenzstufe herangezogen werden.

Als Koinzidenzstufe diente eine additive Mischschaltung¹⁵ aus zwei Trioden und einer Festhalteröhre. Dieser Stufe ist ein zweiter Diskriminator (Zeitdiskriminator) nachgeschaltet. Mit ihm kann das Auflösungsvermögen der Koinzidenzstufe wahlweise eingestellt werden.

Für die hier beschriebenen Versuche wurde eine Koinzidenzauflösungszeit von $\approx 10^{-7}$ sec eingestellt; die Konstanz dieser Einstellung wurde zwischen den Messungen mit einem Prüfgerät laufend überwacht.

4. Vorbereitung und Einstellung der Meßapparatur.

Beim Zerfall von ^{99}Mo werden γ -Quanten verschiedener Energie ausgesandt¹⁶. Um einen Überblick über ihre Registrierung zu bekommen, wurde zunächst einmal das Signalimpulsspektrum am Ausgang der Hauptverstärker unter den normalen Betriebsbedingungen der Koinzidenzapparatur mit einem Einkanal-Diskriminator aufgenommen (Fig. 3). Man erkennt den (nicht aufgelösten) peak der 781/779/740 keV-Strahlung und den (ebenfalls nicht aufgelösten) peak der 140/181 keV-Strahlung. Der Untergrund zwischen diesen beiden peaks rührt von den von der 781/779/740 keV-Strahlung ausgelösten COMPTON-Elektronen her. In diesem Untergrund geht die rund 10mal schwächere 367 keV-Strahlung unter.

Für die optimale Registrierung von Koinzidenzen zwischen den 781/740 keV-Quanten und den 140/181 keV-Quanten müssen hiernach

¹⁴ Um die Signalimpulse trotz der verzögert einsetzenden Koinzidenzsignale vollständig übersehen zu können, sind in den Weg der Signalimpulse vom Ausgang der Hauptverstärker bis zum Eingang des Synchroskops Laufzeitketten eingeschaltet.

¹⁵ Vgl. z. B. ELMORE and SANDS: Electronics, Experimental Techniques, S.122. 1949.

¹⁶ Die β -Strahlung ist durch eine geeignete Einbettung des Präparates in Plexiglas von der Registrierung ausgeschlossen.

die beiden Amplituden-Diskriminatoren auf die Stelle *A* (Fig. 3) eingestellt werden¹⁷. Mit Hilfe der Synchroskopeinrichtung kann diese Einstellung leicht vorgenommen und fortlaufend kontrolliert werden.

5. Meßergebnisse.

Das Ergebnis einer Meßreihe, in der bei der vorstehend beschriebenen Diskriminatoreinstellung die Einzelraten der beiden Szintillationszähler und die Koinzidenzrate für verschiedene Winkel zwischen den beiden Zählern fortlaufend beobachtet wurde, ist in Fig. 4 wiedergegeben. Eine Winkelabhängigkeit der Koinzidenzrate tritt deutlich hervor.

Wenn die einzelnen Meßpunkte einer solchen Meßreihe dem Anschein nach übermäßig streuen, so ist demgegenüber zu bedenken, daß der einzelne Meßpunkt einen aus nur jeweils 1000 statistischen Ereignissen (Zählimpulsen) abgeleiteten Wert darstellt, der schon aus statistischen Gründen um etwa 3% schwanken darf. Sieht man sich die Gesamtheit der Meßergebnisse für eine bestimmte Winkelstellung unter diesem Gesichtspunkt an,

so bleibt die Streuung der einzelnen Meßpunkte durchaus im Rahmen der statistischen Streuung. Wollte man diese Streuung herabdrücken, so müßte man, um das gleiche Meßprogramm in der gleichen Zeit durchführen zu können, auf stärkere Strahlungsquellen zurückgreifen. Man muß dann aber gleichzeitig auch auf eine Koinzidenzapparatur mit höheren Auflösungsvermögen gegenüber demjenigen der hier verwendeten zurückgreifen, um die mit der Strahlungsquellenstärke quadratisch verknüpfte, zufällige Koinzidenzrate genügend klein zu halten.

Um aus diesen fortlaufenden Einzelmessungen die Winkelkorrelation herzuleiten, wurden die gemessenen Raten¹⁸ jeweils mit der bekannten Halbwertszeit des ^{99}Mo auf den gleichen Zeitmoment (Versuchsbeginn) umgerechnet; über die für eine bestimmte Winkelstellung gemessenen Werte wurde dann in der üblichen Weise gemittelt.

Das zusammengefaßte Ergebnis aller vorliegenden Messungen ist in Fig. 5 eingetragen: die aufgefundene Winkelkorrelation läßt eine Anisotropie von $(20 \pm 6)\%$ erkennen. Neben den experimentell ermittelten

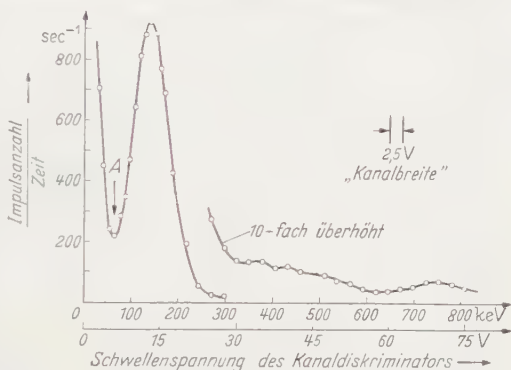


Fig. 3. Das γ -Spektrum des ^{99}Tc , aufgenommen mit Szintillationszähler und Einkanal-Diskriminator.

Bei der Beobachtung der Winkelkorrelation wurden die Amplitudendiskriminatoren (*AD*, Fig. 2) der Koinzidenzanordnung auf die Stelle *A* eingestellt.

¹⁷ Der 779 keV-Übergang kann zu keinen Koinzidenzen Anlaß geben, da er zu einem Zustand langer Lebensdauer führt.

¹⁸ Die zufälligen Koinzidenzraten wurden vorher jeweils abgezogen.

Werten ist in der Figur noch eine Reihe theoretischer Kurven¹⁹ aufgetragen; sie geben den Verlauf der unter den dort jeweils angeschriebenen Voraussetzungen zu erwartenden Winkelkorrelationen wieder. Auf ihre Diskussion wird weiter unten noch einzugehen sein.

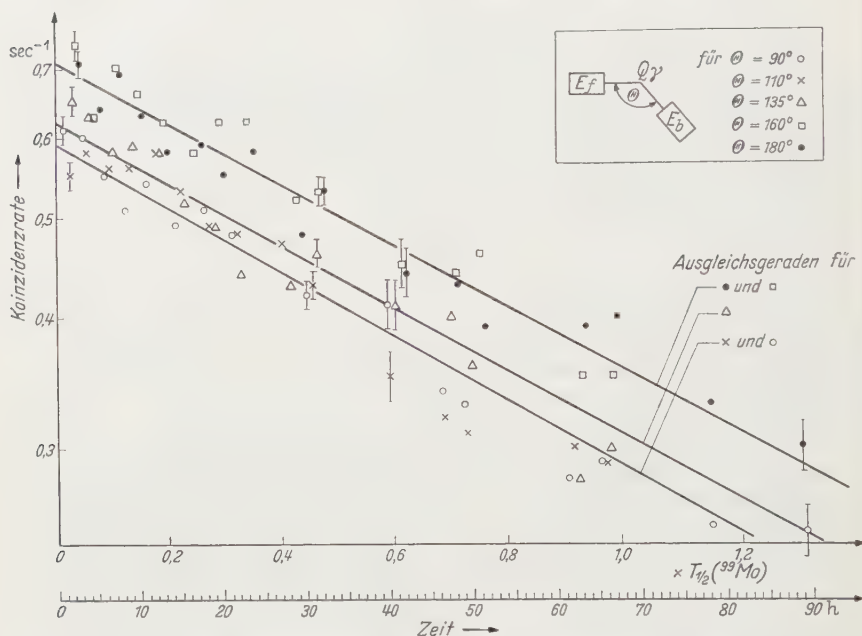


Fig. 4. Die Koinzidenzrate beim Zerfall von ^{99}Mo in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Koinzidenzen wurden bei fünf verschiedenen Stellungen des beweglichen Empfängers gemessen. Nach 0,5 Halbwertszeiten wurden nur noch halb so viel Ereignisse wie vorher für jeden Meßpunkt gezählt. Dementsprechend ist von hier ab der statistische Fehler wie in der Figur angedeutet um den Faktor $\sqrt{2}$ größer.

6. Diskussion der Meßergebnisse.

Zur Auswertung der vorliegenden Meßergebnisse sei zunächst auf folgendes hingewiesen:

Auf Grund des vorliegenden Termschemas (Fig. 1) können γ - γ -Koinzidenzen aus verschiedenen Kaskaden erwartet werden. Auf Grund der bekannten Intensitäten (Tabelle 1) dürften indes bei der oben erwähnten Diskriminatoreinstellung die beobachteten Koinzidenzen im wesentlichen von der zum Grundzustand des ^{99}Tc -Kerns führenden 740 keV/181 keV-Kaskade γ_4/γ_5 herrühren. Dieser Kaskade gegenüber treten Koinzidenzen aus anderen Kaskaden mindestens um einen Faktor 10 an Häufigkeit zurück.

Ordnet man dementsprechend die in dieser Arbeit beobachteten Koinzidenzen speziell dieser zu einem Endzustand mit $I = \frac{2}{3}$ führenden

¹⁹ Die Kurven wurden nach D. R. HAMILTON, Phys. Rev. **58**, 122 (1940), berechnet.

Kaskade zu, so kann man die gemessene Winkelkorrelation mit denjenigen Winkelkorrelationen vergleichen, die sich unter der Annahme verschiedener Drehimpulsquantenzahlen für den Ausgangs- und Zwischenzustand dieser Kaskade und unter der Annahme bestimmter Multipolcharaktere für jeden der beiden Übergänge der Kaskade berechnen lassen. Das Ergebnis einer solchen Berechnung ist in Fig. 5 für solche Annahmen aufgezeichnet, die zu einer Anisotropie der Winkelkorrelation zwischen 10% und 30% führen²⁰. Man erkennt, daß unter den in Betracht zu ziehenden Drehimpulszuordnungen allein die Quantenzahltripel

$$\begin{array}{cc} \frac{9}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}; & \frac{1}{2}, \frac{5}{2}, \frac{9}{2}; \\ \frac{13}{2}, \frac{9}{2}, \frac{9}{2}; & \frac{1}{2}, \frac{13}{2}, \frac{9}{2}; \end{array}$$

zu einer Winkelkorrelation führen, die mit den Meßwerten einigermaßen in Übereinstimmung gebracht werden kann.

Unter diesen vier Quantenzahltripeln kann man durch folgende Überlegungen eine engere Auswahl treffen. Für die beobachteten β -Übergänge $E_{\beta_1} = 1,23$ MeV und $E_{\beta_2} = 0,45$ MeV errechnen sich $\log ft$ -Werte von 7,2 und 6,2. Beide Übergänge dürften demnach einfach verbotene Übergänge sein und mit einer Drehimpulsänderung 0 oder 1 und einem parity-Wechsel verbunden sein ($\Delta I = 0,1$; yes, first forbidden; $\Delta l = 1$)²¹. Demnach muß, da der energiereichste β -Übergang zu einem Niveau (142 keV) mit dem Drehimpuls $I = \frac{1}{2}$ und nicht in die Niveaus mit den Drehimpulsen $I = \frac{5}{2}$ und $I = \frac{3}{2}$ führt, dem Ausgangskern ^{99}Mo eine niedrige Drehimpulsquantenzahl, also $I = \frac{1}{2}$ oder $I = \frac{3}{2}$ und gerade Parity zugeordnet werden. Mit der gleichen Begründung ($\Delta I = 0,1$) muß

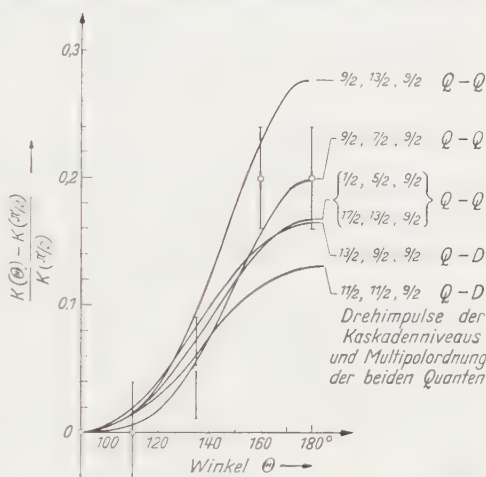


Fig. 5. Die Winkelkorrelation der 740 keV-, 181 keV-Kaskade beim Zerfall von ^{99}Mo .

Die ausgezogenen Kurven stellen berechnete Winkelkorrelationen dar, die bei einem Endzustand mit dem Drehimpuls $I = \frac{1}{2}$ zu Anisotropien zwischen 10 und 30% führen (s. Text).

²⁰ Die in Fig. 5 aufgezeichneten Winkelkorrelationen beschränken sich auf Kaskaden aus Dipol- und Quadrupolübergängen. Diese Beschränkung ist hier zulässig, da Übergänge höherer Ordnung in dem hier in Frage stehenden Energiebereich auf zu lange Lebensdauern für die an der Kaskade beteiligten Niveaus führen würden; Koinzidenzmessungen können dann nicht mehr durchgeführt werden.

²¹ Nuclear shell structure and β -decay. MAYER, M. G., S. A. MOSZKOWSKI u. L. W. NORDHEIM: Argonne National Laboratory ANL 4626.

im Anschluß daran dem 921 keV-Niveau wieder eine niedrige Drehimpulsquantenzahl zugeordnet werden.

Das 921 keV-Niveau ist aber das Ausgangsniveau für die soeben betrachtete Kaskade. Unter den vier oben zur Auswahl stehenden Quantenzahltripeln für die Kaskade bleibt unter diesen Umständen nur noch das Tripel $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}$, übrig, da nur bei diesem Tripel der Ausgangszustand eine niedrige Drehimpulsquantenzahl hat. Dem 921 keV-Niveau wird damit endgültig die Drehimpulsquantenzahl $I = \frac{1}{2}$ bei ungerader Parity und dem 181 keV-Niveau die Drehimpulsquantenzahl $I = \frac{5}{2}$ zugeordnet.

Nimmt man diese Zuordnung für die angeregten Zustände im ^{99}Tc -Kern an, so wird damit gleichzeitig zwischen den eben noch offen gebliebenen Möglichkeiten $I = \frac{1}{2}$ und $I = \frac{3}{2}$ bei der Drehimpulszuordnung für den ^{99}Mo -Kern zugunsten des Drehimpulses $I = \frac{1}{2}$ entschieden. Andernfalls wäre es nämlich nicht zu verstehen, daß kein direkt zum 181 keV-Niveau ($I = \frac{5}{2}$) führender β -Übergang beobachtet worden ist. Das Fehlen dieses Überganges zeigt, daß der β -Übergang zum 181 keV-Niveau ($I = \frac{5}{2}$) gegenüber dem Übergang zum 142 keV-Niveau ($I = \frac{1}{2}$) stark benachteiligt ist. Da in beiden Fällen die Übergangsenergien fast gleich sind, muß die Benachteiligung des einen Überganges gegenüber dem anderen von der Verschiedenheit der Drehimpulsänderungen herühren.

Bei den bisherigen Betrachtungen ist die Parity des 181 keV-Zustandes offen geblieben. Je nach der Parity, die man diesem Zustand zuordnet, müssen den einzelnen Übergängen zwischen den Niveaus des ^{99}Tc -Kerns verschiedene Multipolcharaktere zugesprochen werden (Fig. 6a und b).

Die so resultierende Multipolcharakterisierung erscheint in beiden Fällen zunächst nicht geeignet, das gemessene Intensitätsverhältnis (Fig. 1b) zwischen dem 921 keV-, 181 keV-Übergang (γ_4) und dem 921 keV-, 142 keV-Übergang (γ_3) richtig wiederzugeben. Die Intensität des 779 keV-Überganges (γ_3) — nach der hier vorgenommenen Zuordnung handelt es sich um einen M1-Übergang — sollte die Intensität des 740 keV-Überganges (γ_4) — M2 oder E2 — im Gegensatz zur experimentellen Erfahrung weit übersteigen. Hierzu ist jedoch zu bemerken, daß es sich bei dem 921 keV-, 142 keV-Übergang um einen Übergang zwischen zwei Zuständen mit gleichem Drehimpuls und gleicher Parity handelt. Das Matrixelement dieses Überganges dürfte dementsprechend gegenüber den Matrixelementen anderer Übergänge, bei denen sich Drehimpuls und Parity ändern, relativ klein sein.

Für die Wahl einer Zuordnung nach Fig. 6a spricht das gemessene Verhältnis zwischen der K- und L-Schalenkonversion (Tabelle 1) des 181 keV-Überganges. Dieser Übergang wird dadurch als E2 festgelegt^{22, 23}.

²² MIHELICH, I. W.: Phys. Rev. **87**, 646 (1952).

²³ GOLDBABER, M., u. A. W. SUNYAR: Phys. Rev. **83**, 906 (1951).

Auch die relative Intensität des 181 keV-Überganges gegenüber dem 39 keV-Übergang spricht für diese Zuordnung. Dagegen und für eine Parity-Zuordnung nach Fig. 6b spricht, daß der 740 keV-Übergang in diesem Falle gegenüber oben (Fig. 6a) einen seine Intensität begünstigenden Multipolcharakter hat: $E2$ -Übergang gegenüber $M2$ -Übergang. Hier würde also ein längst nicht so starkes Verschwinden des 779 keV- $M1$ -Übergangsmatrixelementes²⁴ zu fordern sein, um das gemessene Intensitätsverhältnis zwischen den beiden fraglichen γ -Übergängen zu erklären. Endgültige Aussagen hierüber werden sich aber

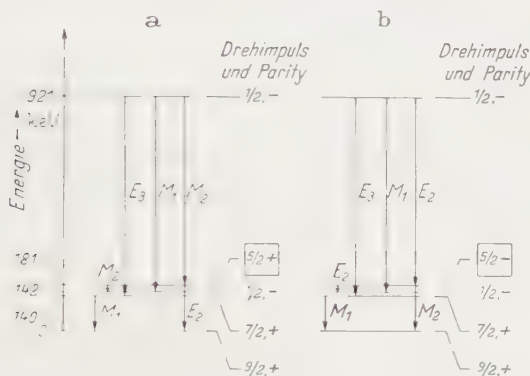


Fig. 6. Multipolzuordnung im γ -Spektrum des ^{99}Mo in Abhängigkeit von der Parity des 181 keV-Niveaus.

erst nach dem Vorliegen genauerer Messungen für den Konversionskoeffizienten der 181 keV-Strahlung und die Lebensdauer des 181 keV-Zustandes machen lassen²⁵.

Abschließend sei noch auf die Bedeutung der hier vorgenommenen Drehimpuls- und Parity-Zuordnung beim ^{99}Mo -Kern für das Schalenmodell hingewiesen.

²⁴ Der 781 keV-Übergang wird in beiden Fällen zu einem E_3 -Übergang. Die oben erwähnte 781/779 keV-Strahlung dürfte daher im wesentlichen eine 779 keV-Strahlung sein.

²⁵ Nach Abschluß dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis von der Arbeit von J. VARMA u. C. E. MANDEVILLE, Phys. Rev. **94**, 91 (1954). Die dort vorgenommene Drehimpuls- und Parity-Zuordnung ist mit der von uns aufgefundenen Winkelkorrelationsanisotropie nicht zu vereinen; sie führt im Gegensatz zum experimentellen Befund zu einer negativen Anisotropie der Winkelkorrelation. Dies gilt auch dann noch, wenn man neben der 740 keV-, 181 keV-Kaskade den dort vorgeschlagenen dualen Zerfall des 181 keV-Niveaus und damit das Auftreten von 740 keV-, 41 keV-, 140 keV-Tripelkaskaden berücksichtigt und ihren Einfluß auf die Winkelkorrelation nach ARFKEN, G. B., L. C. BIEDENHARN u. M. E. ROSE, Phys. Rev. **86**, 761 (1952) berücksichtigt.

Im ^{95}Mo und ^{97}Mo wird nach und nach die $4d_{5/2}$ -Schale aufgefüllt²⁶; die gemessenen Drehimpulse dieser Kerne geben hierfür einen eindeutigen Beleg. Beim ^{98}Mo ist die $4d_{5/2}$ -Schale voll besetzt. Für das weitere Neutron im ^{99}Mo stehen die $5g_{7/2}$ - und die $3s_{1/2}$ -Schale zur Auswahl. Das Leuchtnukleon bevorzugt offensichtlich den $3s_{1/2}$ -Zustand, sowie auch nach der Besetzung der $5g_{7/2}$ -Schale im ^{113}Cd wieder die $3s_{1/2}$ -Schale gegenüber den in Konkurrenz stehenden $6h_{11/2}$ - und $4d_{3/2}$ -Schalen bevorzugt wird.

Herrn Professor WALCHER danken wir für sein stetes förderndes Interesse und zahlreiche Diskussionen.

Marburg a.d. Lahn, Physikalisches Institut der Universität.

²⁶ Siehe z.B. KLINKENBERG, A. P. F.: Rev. Mod. Phys. **24**, 63 (1952).

Zur Theorie der elastischen Nachwirkung in kohlenstoffarmem α -Eisen bei Torsion.

Von

WOLFGANG PITSCH und KURT LÜCKE.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 6. August 1954.)

Es wird für einen reinen Schubversuch die elastische Nachwirkung eines Fe-Einkristalles in Abhängigkeit vom C-Gehalt berechnet. Daraus wird unter verschiedenen Voraussetzungen über den Spannungs- und Verformungszustand die elastische Nachwirkung eines polykristallinen Eisendrahtes im Torsionsversuch gewonnen, und zwar einmal im quasiisotropen Zustand, zum anderen bei Vorliegen einer idealen $\langle 110 \rangle$ -Textur. Ferner wird die Größe der elastischen Nachwirkung eines polykristallinen Eisendrahtes mit Hilfe der Dämpfung von Torsionsschwingungen in Abhängigkeit vom chemisch analysierten Kohlenstoffgehalt gemessen.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist befriedigend.

§ 1. Einleitung.

In letzter Zeit ist häufig die elastische Nachwirkung kleiner C-Beträge ($\approx 0,01$ Gew.-%) in α -Eisen dazu benutzt worden, die Vorgänge bei einer C-Ausscheidung aus übersättigter Lösung zu verfolgen [1], [2]. Dazu wird das logarithmische Dekrement A abklingender, freier Torsionsschwingungen gemessen. Der Zusammenhang zwischen der Dämpfung $Q^{-1} = A/\pi$ und dem in Lösung befindlichen C-Betrag wird bei polykristallinem Material durchweg als

$$Q^{-1} = 0,01 \quad \text{entspricht} \quad 0,01 \text{ Gew.-% C} \quad (1)$$

angesehen [3], [4], [5]. Diese Auffassung stützt sich auf Schwingungsexperimente von L. J. DIJKSTRA [6], die an Blattfedern durchgeführt wurden. Sie sollten zur Prüfung der theoretischen Aussagen von D. POLDER [7] über die elastische Nachwirkung in einem Einkristall bei einem reinen Zugversuch dienen.

Die Messungen an Einkristallen bestätigen die POLDERSche Formel recht gut. Die Messungen an polykristallinem Material zeigten jedoch sehr starke Streuungen und keinen linearen Zusammenhang zwischen elastischer Nachwirkung und C-Gehalt. Die Beziehung (1) stellt lediglich einen ganz rohen Mittelwert dieser Meßpunkte dar.

Aber abgesehen von den experimentellen Unzulänglichkeiten lassen sich diese theoretischen und experimentellen Ergebnisse gar nicht ohne weiteres auf den Torsionsversuch anwenden, da bei diesem reine Schubverformungen auftreten, die besprochenen Ergebnisse aber bei Zug- bzw.

Biegeverformungen gewonnen worden sind. Es ist daher in der vorliegenden Arbeit die elastische Nachwirkung eines Fe-Einkristalles im Schubversuch und daraus die eines polykristallinen Drahtes im Torsionsversuch berechnet worden, wobei auch der bisher stets unberücksichtigt gebliebene Einfluß einer vorhandenen $\langle 110 \rangle$ -Textur abgeschätzt worden ist.

Schließlich wurde der Zusammenhang zwischen der Dämpfung im Torsionsversuch und dem Kohlenstoffgehalt auch noch sorgfältig experimentell ermittelt und mit der entwickelten Theorie sowie einigen anderen Aussagen der Literatur verglichen.

§ 2. Zusammenhang zwischen Gitterverformung, Verspannung und Kohlenstoffgehalt.

Analog zu den POLDERSchen Überlegungen [7] soll zunächst eine theoretische Aussage über die Größe der elastischen Nachwirkung eines aufgekohlten Fe-Einkristalls bei einem reinen Schubversuch gemacht werden.

Die freie Energie eines reinen Fe-Einkristalls, dessen $\langle 100 \rangle$ -Achsen in x -, y - und z -Richtung liegen, lautet nach der Elastizitätstheorie ($e_{\nu\mu}$ = Verzerrungskomponenten)

$$F_{\text{el}} = F_0 + \frac{1}{2} c_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + c_{12} (e_{yy} e_{zz} + e_{zz} e_{xx} + e_{xx} e_{yy}) + \left. \begin{aligned} &+ \frac{1}{2} c_{44} (e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{xy}^2). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Bei einer Aufkohlung werden die Kohlenstoffatome bekanntlich in den $\langle 100 \rangle$ -Achsen eingebaut [13]. Stellen C_x , C_y bzw. C_z die Konzentrationen auf der x -, y - bzw. z -Achse dar, so daß $C_x + C_y + C_z = 3C_0$ die Gesamtkohlenstoffkonzentration als Zahl der C-Atome pro Fe-Atom angibt, so wird die freie Energie nach der Aufkohlung gleich

$$\left. \begin{aligned} F = F_{\text{el}} + \delta (C_x + C_y + C_z) (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) + \\ + \varepsilon (C_x e_{xx} + C_y e_{yy} + C_z e_{zz}) + \\ + \varrho (C_x + C_y + C_z)^2 + \frac{\chi}{2} (C_x^2 + C_y^2 + C_z^2) - T S_m \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

(S_m = Mischungsentropie, δ , ε , ϱ , χ = Konstanten T = abs. Temperatur), wobei die Verzerrungskomponenten $e_{\nu\mu}$ von den spannungsfreien und kohlenstofffreien Ausgangszustand gezählt werden sollen. Zur Ableitung von Gl. (3) sind die $e_{\nu\mu}$ und die C_ν als klein angenommen und die Produkte höheren als zweiten Grades vernachlässigt worden. Darüber hinaus wurde die Wechselwirkung zwischen den Scherkomponenten und dem Kohlenstoff vollständig vernachlässigt.

Im Falle einer gleichmäßigen Verteilung ist $C_x = C_y = C_z = C_0$. Die Abweichungen davon seien $c_x = C_x - C_0$ usw., also $c_x + c_y + c_z = 0$.

Unter Berücksichtigung der Beziehung [7]

$$-T S_m = \frac{RT}{2VC_0} (c_x^2 + c_y^2 + c_z^2) \quad \text{mit} \quad (1 - C_0) \gg C_0 \quad \text{bei} \quad C_0 \leq 3 \cdot 10^{-4}$$

(V = Molvolumen des Fe; R = Gaskonstante) ergibt sich damit aus Gl. (3)

$$F = F_{el} + \varepsilon (c_x e_{xx} + c_y e_{yy} + c_z e_{zz}) + \left(\frac{\chi}{2} + \frac{RT}{2VC_0} \right) (c_x^2 + c_y^2 + c_z^2) + \left. \begin{aligned} &+ g C_0 (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) + (9\varrho + \frac{3}{2}\chi) C_0^2 \quad \text{mit} \quad g = 3\delta + \varepsilon. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Der Zusammenhang zwischen den Gitterspannungen, den Gitterverformungen und dem C-Gehalt ist gegeben durch

$$P_{xx} = \left(\frac{\partial F}{\partial e_{xx}} \right)_{T=\text{const}}, \quad P_{xy} = \left(\frac{\partial F}{\partial e_{xy}} \right)_{T=\text{const}} \quad \text{usw.}$$

Unter Verwendung von (2) und (4) folgt daraus

$$\left. \begin{aligned} P_{xx} &= c_{11} e_{xx} + c_{12} e_{yy} + c_{12} e_{zz} + \varepsilon c_x + g C_0 & P_{xy} &= c_{44} e_{xy} \\ P_{yy} &= c_{12} e_{xx} + c_{11} e_{yy} + c_{12} e_{zz} + \varepsilon c_y + g C_0 & P_{yz} &= c_{44} e_{yz} \\ P_{zz} &= c_{12} e_{xx} + c_{12} e_{yy} + c_{11} e_{zz} + \varepsilon c_z + g C_0 & P_{zx} &= c_{44} e_{zx} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Eine Umstellung des Gleichungssystems ergibt weiter

$$\left. \begin{aligned} e_{xx} &= -\frac{gC_0}{2c_{12} + c_{11}} - S_{11} \varepsilon c_x - S_{12} \varepsilon (c_y + c_z) + \\ &\quad + S_{11} P_{xx} + S_{12} (P_{yy} + P_{zz}) \\ e_{xy} &= S_{44} P_{xy} \quad \text{usw.} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Man sieht, daß sich die Gitterverformung aus zwei Anteilen zusammensetzt, die durch den eingelagerten Kohlenstoff und durch äußere Kraft-einwirkung entstehen. Im Falle $P_{xx} = P_{yy} = \dots = 0$ ist die Gitteraufweitung

$$e_{xx} = -\frac{gC_0}{2c_{12} + c_{11}} - S_{11} \varepsilon c_x - S_{12} \varepsilon (c_y + c_z) \quad \text{usw.}$$

und nur durch den Kohlenstoff gegeben. Im Falle $C_0 = 0$ und damit auch $c_x = c_y = c_z = 0$ ist

$$e_{xx} = S_{11} P_{xx} + S_{12} (P_{yy} + P_{zz}) \quad \text{usw.}$$

und allein durch äußere Kräfte gegeben. Ähnliche Betrachtungen lassen sich auch hinsichtlich der Entstehung der Spannungen anstellen.

§ 3. Elastische Nachwirkung eines Einkristalls bei einem reinen Schubversuch.

Wird einem Material mit gleichmäßig auf die drei Achsen verteiltem Kohlenstoff von außen eine Verformung e^0 aufgezungen, so ergibt sich

zunächst die rein elastische Gitterverspannung P , solange der Kohlenstoff noch in seiner Gleichverteilung verharret — d.h. $c_x = c_y = c_z = 0$ — aus (5) zu

$$\left. \begin{aligned} P_{xx} &= gC_0 + c_{11}e_{xx}^0 + c_{12}(e_{yy}^0 + e_{zz}^0) \\ P_{xy} &= c_{44}e_{xy}^0 \quad \text{usw.} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Im allgemeinen wird der Kohlenstoff aber unter der Wirkung der Verformung einer neuen Verteilung zustreben, was die Nachwirkung bedingt. Wenn diese erreicht ist, die Nachwirkung also vollzogen ist, stellt sich die sog. relaxierte Spannung P' ein. Zur Berechnung von P' muß die Konzentrationsverteilung des Kohlenstoffs in Abhängigkeit von der Gitterverformung bekannt sein. Sie ist [7]

$$c_x = -\frac{\varepsilon}{3} \left(\frac{RT}{VC_0} + \chi \right)^{-1} (2e_{xx}^0 - e_{yy}^0 - e_{zz}^0) \quad \text{usw.} \quad (8)$$

Schreibt man $\varepsilon^2 \left(\frac{RT}{VC_0} + \chi \right)^{-1} = a$, so folgt nach Einsetzen der c_v in (5)

$$\left. \begin{aligned} P'_{xx} &= (c_{11} - 2a)e_{xx}^0 + (c_{12} + a)(e_{yy}^0 + e_{zz}^0) + gC_0 \\ P'_{xy} &= c_{44}e_{xy}^0 \quad \text{usw.} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Mit Hilfe der Gln. (7) und (9) sollen nun die elastischen und relaxierten Spannungen bei einer reinen Schubverformung berechnet werden. Dabei seien die Hauptachsen des Einkristalls die x -, y - und z -Achse. Die Schubrichtungen seien die ξ - und die η -Richtung. Eine „reine Schubverformung“ heißt, es existiert nur $e_{\xi\eta}^0 \neq 0$, alle anderen Verformungen $e_{\xi\xi}^0 = e_{\eta\eta}^0 = \dots = 0$.

Die Transformationsgleichungen für den Verzerrungstensor reduzieren sich in diesem Falle zu

$$\left. \begin{aligned} e_{xx}^0 &= \alpha_\xi \alpha_\eta e_{\xi\eta}^0 \\ e_{xy}^0 &= (\alpha_\xi \beta_\eta + \beta_\xi \alpha_\eta) e_{\xi\eta}^0 \quad \text{usw.} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Ferner wird noch eine Transformationsformel des Spannungstensors benutzt

$$\left. \begin{aligned} P_{\xi\eta} &= P_{xx} \alpha_\xi \alpha_\eta + P_{xy} \alpha_\xi \beta_\eta + P_{xz} \alpha_\xi \gamma_\eta + \\ &\quad + P_{yx} \beta_\xi \alpha_\eta + P_{yy} \beta_\xi \beta_\eta + P_{yz} \beta_\xi \gamma_\eta + \\ &\quad + P_{zx} \gamma_\xi \alpha_\eta + P_{zy} \gamma_\xi \beta_\eta + P_{zz} \gamma_\xi \gamma_\eta. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Dabei lauten die Richtungskosinusse $\alpha_\xi = \cos(x\xi)$, $\alpha_\eta = \cos(x\eta)$, $\beta_\xi = \cos(y\xi)$, $\beta_\eta = \cos(y\eta)$, $\gamma_\xi = \cos(z\xi)$, $\gamma_\eta = \cos(z\eta)$. Setzt man Gl. (10) in Gl. (7) ein, und dann diese in Gl. (11), so ergibt sich für die elastische Spannung

$$P_{\xi\eta} = [c_{44} + (c_{11} - c_{12} - 2c_{44})(\alpha_\xi^2 \alpha_\eta^2 + \beta_\xi^2 \beta_\eta^2 + \gamma_\xi^2 \gamma_\eta^2)] e_{\xi\eta}^0. \quad (12)$$

Gl. (10) dagegen in Gl. (9) eingesetzt, ergibt die relaxierte Spannung

$$P'_{\xi\eta} = [c_{44} + (c_{11} - c_{12} - 3a - 2c_{44}) (\alpha_{\xi}^2 \alpha_{\eta}^2 + \beta_{\xi}^2 \beta_{\eta}^2 + \gamma_{\xi}^2 \gamma_{\eta}^2)] e_{\xi\eta}^0. \quad (13)$$

Die anderen Spannungskomponenten $P_{\nu\mu}$ bzw. $P'_{\nu\mu}$ interessieren im folgenden nicht.

Wirkt auf das Material hingegen von außen eine Kraft P^0 ein, so ergibt sich zunächst die rein elastische Deformation e , solange der Kohlenstoff noch in seiner Gleichverteilung verharret, nach Gl. (6) zu

$$\left. \begin{aligned} e_{xx} &= -\frac{gC_0}{2c_{12} + c_{11}} + S_{11} P_{xx}^0 + S_{12} (P_{yy}^0 + P_{zz}^0) \\ e_{xy} &= S_{44} P_{xy}^0 \quad \text{usw.} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Die anelastische Verformung e' entspricht wiederum den neuen Gleichgewichtsbedingungen, zu deren Berechnung die Konzentrationsverteilung des Kohlenstoffs auf die drei Achsenrichtungen in Abhängigkeit von der Gitterverspannung bekannt sein muß. Sie ergibt sich aus Gl. (8) und (6) unter Berücksichtigung von $3a \ll (c_{11} - c_{12})$ (vgl. S. 419) zu

$$e_x = -\frac{a}{\varepsilon} (S_{11} - S_{12}) (2P_{xx}^0 - P_{yy}^0 - P_{zz}^0) \quad \text{usw.}$$

Nach Einsetzen in Gl. (6) folgt

$$\left. \begin{aligned} e'_{xx} &= -\frac{gC_0}{2c_{12} + c_{11}} + (S_{11} + 2a(S_{11} - S_{12})^2) P_{xx}^0 + \\ &\quad + (S_{12} - a(S_{11} - S_{12})^2) \cdot (P_{yy}^0 + P_{zz}^0) \\ e'_{xy} &= S_{44} P_{xy}^0 \quad \text{usw.} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Mit Hilfe der Gln. (14) und (15) sollen nun die elastischen und relaxierten Deformationen bei Einwirkung einer reinen Schubspannung berechnet werden, wenn also nur $P_{\xi\eta}^0 \neq 0$ existiert, alle anderen Spannungen $P_{\xi\xi}^0 = P_{\eta\eta}^0 = \dots = 0$ sind. Dies geschieht ganz analog der soeben durchgeführten Berechnung der elastischen und relaxierten Spannungen, man hat lediglich in den Gleichungen an Stelle der Spannungskomponente $P_{\nu\mu}$ die Verzerrungskomponente $e_{\nu\mu}$ einzusetzen und umgekehrt. Auf diese Weise erhält man schließlich

$$e_{\xi\eta} = [S_{44} + 4(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44}) (\alpha_{\xi}^2 \alpha_{\eta}^2 + \beta_{\xi}^2 \beta_{\eta}^2 + \gamma_{\xi}^2 \gamma_{\eta}^2)] P_{\xi\eta}^0 \quad (16)$$

und

$$\left. \begin{aligned} e'_{\xi\eta} &= [S_{44} + 4(S_{11} - S_{12} + 3a(S_{11} - S_{12})^2 - \frac{1}{2}S_{44}) \times \\ &\quad \times (\alpha_{\xi}^2 \alpha_{\eta}^2 + \beta_{\xi}^2 \beta_{\eta}^2 + \gamma_{\xi}^2 \gamma_{\eta}^2)] P_{\xi\eta}^0. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Die anderen Verzerrungskomponenten $e_{\nu\mu}$ und $e'_{\nu\mu}$ interessieren wieder nicht.

Bekanntlich folgt aus der allgemeinen Theorie der Nachwirkungen, daß die Dämpfungskonstante Q^{-1} unter Voraussetzungen, die beim

Kohlenstoff im Eisen gut erfüllt sind, durch

$$2Q^{-1} = \frac{(P_{\nu\mu}/e_{\nu\mu}) - (P_{\nu\mu}/e_{\nu\mu})'}{(P_{\nu\mu}/e_{1\mu})'}$$

gegeben ist [12], wenn $P_{\nu\mu}$ bzw. $e_{\nu\mu}$ die betrachtete Spannungs- bzw. Verzerrungskomponente darstellt. Dabei ist das mit einem Strich versehene Verhältnis im vollständig relaxierten Zustand und das ohne Strich im Zustand völliger Gleichverteilung zu bilden. Im Falle, daß dem Material eine reine *Schubverformung* aufgezwungen wird, ergibt sich durch Einsetzen von Gl. (12) und (13)

$$2Q^{-1} = \frac{P_{\xi\eta} - P'_{\xi\eta}}{P_{\xi\eta}} = \frac{3a(\alpha_{\xi}^2\alpha_{\eta}^2 + \beta_{\xi}^2\beta_{\eta}^2 + \gamma_{\xi}^2\gamma_{\eta}^2)}{c_{44} + (c_{11} - c_{12} - 2c_{44})(\alpha_{\xi}^2\alpha_{\eta}^2 + \beta_{\xi}^2\beta_{\eta}^2 + \gamma_{\xi}^2\gamma_{\eta}^2)} \quad (18)$$

und im Falle, daß am Material eine reine *Schubspannung* wirkt, mit Hilfe von Gl. (16) und (17)

$$2Q^{-1} = \frac{e'_{\xi\eta} - e_{\xi\eta}}{e_{\xi\eta}} = \frac{12a(S_{11} - S_{12})^2(\alpha_{\xi}^2\alpha_{\eta}^2 + \beta_{\xi}^2\beta_{\eta}^2 + \gamma_{\xi}^2\gamma_{\eta}^2)}{S_{44} + 4(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})(\alpha_{\xi}^2\alpha_{\eta}^2 + \beta_{\xi}^2\beta_{\eta}^2 + \gamma_{\xi}^2\gamma_{\eta}^2)} \quad (19)$$

Die in der Größe $a = \frac{\varepsilon^2}{3} \left(\frac{RT}{\Gamma C_0} + \chi \right)^{-1}$ enthaltenen unbekannten Konstanten lassen sich gegenwärtig nicht ohne Hilfe des Experiments bestimmen. Da sich experimentell die Dämpfung als proportional zum Kohlenstoffgehalt erweist (s. unten), läßt sich zunächst χ als klein gegen RT/VC_0 vernachlässigen. Setzt man weiterhin in dem Gleichungssystem (6) die Spannungen gleich null, und konzentriert außerdem noch den gesamten Kohlenstoff auf der z -Achse, d. h. $C_x = C_y = 0$ und $C_z = 3C_0$, so erhält man nach SNOEK und POLDER [7], [18] die Verzerrungen des tetragonalen Martensits¹. Sie haben die Form

$$\left. \begin{aligned} (e_{xx})_{t.M.} &= (e_{yy})_{t.M.} = -g \frac{(C_0)_{t.M.}}{2c_{12} + c_{11}} + \varepsilon \frac{(C_0)_{t.M.}}{c_{11} - c_{12}} \\ (e_{zz})_{t.M.} &= -g \frac{(C_0)_{t.M.}}{2c_{12} + c_{11}} - \varepsilon \frac{(2C_0)_{t.M.}}{c_{11} - c_{12}} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Entnimmt man diese experimentell bestimmbaren Werte einer alle bisherigen Meßdaten zusammenfassenden Arbeit von C. S. ROBERTS [14] als

$$(e_{xx})_{t.M.} = +0,872 (3C_0)_{t.M.}$$

$$(e_{zz})_{t.M.} = -0,098 (3C_0)_{t.M.},$$

so ergibt sich schließlich aus Gl. (20): $\varepsilon = -0,97 (c_{11} - c_{12})$. Setzt man nun für $T = 303^\circ \text{K}$, $V = 7,15 \text{ cm}^3$ und für die elastischen Konstanten

¹ Es ist hier vorausgesetzt worden, daß die Kohlenstoffatome auf den Würfelkanten sitzen. Häufig ist noch eine zweite mögliche Lage (tetraedrische Lücke) erörtert worden [6], was zu kleinen Änderungen dieser Rechnungen führen würde. Auf Grund neuer Röntgenuntersuchungen [13] ist die zweite Lage jedoch als sehr unwahrscheinlich anzusehen.

des α -Eisens [11]

$$S_{44} = 1/c_{44} = 8,62 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$$

$$S_{11} = (c_{11} + c_{12}) / (2c_{12} + c_{11}) (c_{11} - c_{12}) = 7,57 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$$

$$S_{12} = -c_{12} / (2c_{12} + c_{11}) (c_{11} - c_{12}) = -2,82 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$$

so erhält man schließlich bei einem Kohlenstoffgehalt von $3C_0 = 4,65 \cdot 10^{-4} = 0,01 \text{ Gew.-%}$, also $3a = 3,815 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$, aus Gl. (18) und (19)

$$\text{A.} \quad 2Q^{-1} = \frac{(\alpha_\xi^2 \alpha_\eta^2 + \beta_\xi^2 \beta_\eta^2 + \gamma_\xi^2 \gamma_\eta^2)}{30,40 - 35,65 \cdot (\alpha_\xi^2 \alpha_\eta^2 + \beta_\xi^2 \beta_\eta^2 + \gamma_\xi^2 \gamma_\eta^2)}, \quad (18a)$$

$$\text{B.} \quad 2Q^{-1} = \frac{(\alpha_\xi^2 \alpha_\eta^2 + \beta_\xi^2 \beta_\eta^2 + \gamma_\xi^2 \gamma_\eta^2)}{5,22 + 14,75 (\alpha_\xi^2 \alpha_\eta^2 + \beta_\xi^2 \beta_\eta^2 + \gamma_\xi^2 \gamma_\eta^2)}. \quad (19a)$$

Wie man sieht, wird $Q^{-1} = 0$, wenn eine der Schubachsen mit einer der Kristallachsen zusammenfällt. Das entspricht der zur Gl. (3) gemachten Voraussetzung, daß die Wechselwirkung zwischen den Scherkomponenten e_{xy} , e_{yz} , e_{zx} und dem Kohlenstoff zu vernachlässigen ist, denn in diesem Falle sind höchstens zwei Scherkomponenten $\neq 0$, alle anderen Verformungen sind $e_{xx} = e_{yy} = \dots = 0$.

§4. Elastische Nachwirkung eines polykristallinen, texturlosen Materials bei einem reinen Schubversuch.

Die elastische Nachwirkung in einem polykristallinen, texturlosen Material im Schubversuch ergibt sich aus einer Mittelung über alle möglichen Raumorientierungen der Schubachsen ξ und η (Fig. 1). Dabei kann man nach H. G. v. BUEREN¹ von zwei verschiedenen Annahmen ausgehen, nämlich

a) die Kristallite seien gleichmäßig verformt. Dann ist im Falle der aufgeprägten äußeren Verformung A. direkt über Q^{-1} also Gl. (18a) zu integrieren, da die Verformung $e_{\xi\eta}^0$ gleichmäßig allen Kristalliten aufgezwungen wird. Im Falle der aufgeprägten äußeren Spannung B. ist jedoch die gleichmäßige Verformung gleich einer mittleren Verformung, die man erhält, wenn die Gln. (16) und (17) getrennt integriert werden. Diese Mittelwerte sind dann in den Ausdruck für Q^{-1} einzusetzen.

b) Nimmt man eine gleichmäßige Verspannung aller Kristallite an, so ist aus analogen Gründen im Falle A. über die Gln. (12) und (13) getrennt — im Falle B. über Gl. (19a) direkt zu integrieren.

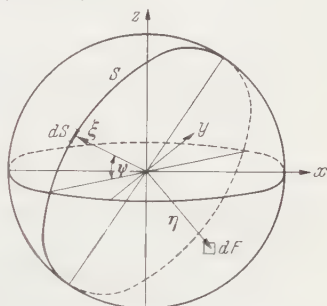


Fig. 1. Allgemeinste Lage eines zweiachsigen ξ - η Systems relativ zu einem dreiachsigen x - y - z -System. Sie wird durch drei Parameter beschrieben, z.B. die beiden Polarkordinaten der η -Richtung und die ψ -Koordinate der ξ -Richtung.

¹ Persönliche Mitteilung.

Die vorzunehmenden Integrationen lauten

$$\overline{Fkt} = \frac{1}{8\pi^2} \iint_{\text{Kugelfläche}} dF \int_S ds Fkt (\alpha_\xi^2 \alpha_\eta^2 + \beta_\xi^2 \beta_\eta^2 + \gamma_\xi^2 \gamma_\eta^2). \quad (21)$$

Als Funktion Fkt ist jeweils Q^{-1} , $e_{\xi\eta}$, $e'_{\xi\eta}$, $P_{\xi\eta}$ bzw. $P'_{\xi\eta}$ gemeint. Sind die räumlichen Polarkoordinaten der η -Richtung gleich Θ und Φ ($r=1$) und ist der von der ξ -Richtung beim Durchlaufen des Kreises S überstrichene Winkel gleich ψ , so folgt

$$\begin{aligned} \alpha_\xi &= (\alpha_\eta^2 + \beta_\eta^2)^{-\frac{1}{2}} (-\alpha_\eta \gamma_\eta \sin \psi \pm \beta_\eta \cos \psi) & \alpha_\eta &= \sin \Theta \cos \Phi \\ \beta_\xi &= (\alpha_\eta^2 + \beta_\eta^2)^{-\frac{1}{2}} (-\beta_\eta \gamma_\eta \sin \psi \mp \alpha_\eta \cos \psi) & \beta_\eta &= \sin \Theta \sin \Phi \\ \gamma_\xi &= (\alpha_\eta^2 + \beta_\eta^2)^{\frac{1}{2}} \sin \psi & \gamma_\eta &= \cos \Theta \end{aligned}$$

$$dF = \sin \Theta d\Theta d\Phi, \quad dS = d\psi \quad \text{und}$$

$$\begin{aligned} (\alpha_\xi^2 \alpha_\eta^2 + \beta_\xi^2 \beta_\eta^2 + \gamma_\xi^2 \gamma_\eta^2) &= 2 \sin^2 \psi \left(\beta_\eta^2 \gamma_\eta^2 + \gamma_\eta^2 \alpha_\eta^2 - \frac{\alpha_\eta^2 \beta_\eta^2 \gamma_\eta^2}{\alpha_\eta^2 + \beta_\eta^2} \right) + \\ &+ 2 \cos^2 \psi \frac{\alpha_\eta^2 \beta_\eta^2}{\alpha_\eta^2 + \beta_\eta^2} + \sin 2\psi \alpha_\eta \beta_\eta \gamma_\eta \frac{\alpha_\eta^2 - \beta_\eta^2}{\alpha_\eta^2 + \beta_\eta^2}. \end{aligned}$$

Die Integrationen (24)¹ ergeben für 0,01 Gew.-% C die in Tabelle 1 angegebenen Werte. Sie gelten auch für einen Torsionsversuch, da dabei die einzelnen Volumenelemente eine reine Schubverformung erleiden.

Da die elastische Nachwirkung des Kohlenstoffs im α -Fe eine anisotrope Eigenschaft des Materials ist, muß eine eventuell vorhandene Textur in Rechnung gesetzt werden. Die untersuchten Drähte (s. unten) zeigten eine $\langle 110 \rangle$ -Textur. Deshalb wurde die elastische Nachwirkung für eine vollständige $\langle 110 \rangle$ -Textur, bei der also *alle* Kristallite eine $\langle 110 \rangle$ -Achse parallel zur Drahtachse besitzen sollen, berechnet. Zwischen diesem Wert und dem für ein vollständig texturloses Material sollte dann der gemessene Wert zu erwarten sein. Eine genauere Vorhersage war nicht möglich, da die Textur der benutzten Drähte nur qualitativ und nicht quantitativ ermittelt werden konnte.

Die elastische Nachwirkung einer vollständigen $\langle 110 \rangle$ -Textur ergibt sich aus einer Integration über ψ allein, da die η -Achse fest in Richtung der Drahtachse, also in $\langle 110 \rangle$ -Richtung weist. Dann ist z.B. $\alpha_\eta = \beta_\eta = 1/\sqrt{2}$, $\gamma_\eta = 0$, also $\alpha_\xi^2 \alpha_\eta^2 + \beta_\xi^2 \beta_\eta^2 + \gamma_\xi^2 \gamma_\eta^2 = \frac{1}{2} \cos^2 \psi$ und die Integration lautet

$$Fkt_{\langle 110 \rangle} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\psi Fkt \left(\frac{1}{2} \cdot \cos^2 \psi \right).$$

Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

¹ Die Integrationen wurden zum Teil numerisch mit Hilfe einer Rechenmaschine im Institut für Strömungsforschung, Göttingen, durchgeführt. Für diese Unterstützung danken wir Herrn Professor TOLLMIEH und Herrn Dr. GRONE.

Tabelle 1. Zusammenstellung der theoretischen Ergebnisse.

Fall	a) A.	a) B.	b) A.	b) B.	Mittelwert
$\overline{Q^{-1}}$	0,0050	0,0120	0,0045	0,0105	0,0080
$Q_{(110)}^{-1}$	0,0080	0,0140	0,0060	0,0120	0,0100
Q_{exp}^{-1}					0,0075

Es soll noch bemerkt werden, daß das hier verwendete Verfahren, den Ausdruck für eine anisotrope Eigenschaft eines Einkristalls über den gesamten Orientierungsbereich zu integrieren — ohne einen Einfluß der Korngrenzen, Kornform und dergleichen zu berücksichtigen — schon mit Erfolg von A. HUBER und E. SCHMID [8] bei der Mittelung des Elastizitäts- und Torsionsmoduls benutzt wurde [9], [10].

*§ 5. Experimentelle Bestimmung der elastischen Nachwirkung
in Abhängigkeit vom C-Gehalt an einem polykristallinen Fe-Draht
durch Torsionsschwingungen.*

Für die Versuche wurden hartgezogene Karbonyleisendrähte¹ verwendet, die erst sorgfältig entkohlt und entstickt (die Restgehalte lagen unter 10^{-4} Gew.-%, wie durch Dämpfungsmessungen festgestellt werden konnte), dann zur Ausrichtung etwa 0,2% gedehnt und schließlich auf verschiedene Kohlenstoffgehalte wieder aufgekohlt wurden. Während der Entkohlung hat bereits eine Rekristallisation stattgefunden. Unmittelbar vor den Untersuchungen wurden die Drähte noch — unter Vakuum in Hartglasröhrchen eingeschmolzen — mindestens 2 Std bei 710°C homogenisiert und dann in einem Wasserbad abgeschreckt².

An den Drähten wurde mit Hilfe eines Torsionspendels die Dämpfung gemessen. Anschließend wurde ihr Kohlenstoffgehalt chemisch analysiert³. Das Torsionspendel war ähnlich dem von KÉ [15] verwendeten und wird an anderer Stelle eingehender beschrieben⁴. Die Apparatedämpfung, die an einem entkohlten Draht gemessen wurde, war kleiner als $Q^{-1} = 0,0015$. Die später angegebenen Q^{-1} -Werte sind mit diesem Wert korrigiert worden. Die Schwingungsdauer des Pendels war so eingestellt (≈ 3 sec), daß das Dämpfungsmaximum bei 28°C lag.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Zu der ersten Spalte sei bemerkt, daß die angegebene Aufkohlungszeit sicher kein

¹ Das Material wurde freundlicherweise von der Vakuumschmelze, Hanau zur Verfügung gestellt.

² Über Einzelheiten des Materials und der Behandlung der Drähte siehe DAHL, W., u. K. LÜCKE: Arch. Eisenhüttenw. **25**, 241 (1954). — DAHL, W.: Diss. Göttingen 1953.

³ Für die Durchführung der Analysen in der Vakuumschmelze A.G., Hanau, sind wir Herrn Professor KERSTEN und Herrn Dr. IPAWITZ zu Dank verpflichtet.

⁴ PITTSCH, W., u. K. LÜCKE: Erscheint demnächst.

Tabelle 2. *Behandlung und Eigenschaften der Versuchsproben.*

Aufkohlungsdauer in Stunden	Homogenisierungsdauer in Stunden	$Q^{-1} = \Delta/\pi$	Chem. anal. Kohlenstoff- gehalt 3 C ₀ in Gew.-%
—	—	0,00220	0,005
1/4	2	0,00355	0,006
1/4	2	0,00325	0,004
1/2	2	0,00795	0,009
1/2	2	0,00740	0,010
1/2	2	0,00740	0,012
1	2	0,00980	0,012
1	2	0,01020	0,012
1 1/2	4	0,01465	0,018
1 1/2	4	0,01520	0,021
3	6	0,01600	0,046
3	6	0,01520	0,040
6	8	0,01700	0,065
6	8	0,01555	0,025
6	8	0,01545	0,049
1 1/4	4	0,01470	0,030
1 1/4	4	0,01490	0,022

eindeutiges Maß für den C-Gehalt ist, da letzterer auch von der Durchströmungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs und anderen nicht kontrollierten Faktoren abhängt. In

Fig. 2 ist die Dämpfungskonstante Q^{-1} gegen den C-Gehalt aufgetragen.

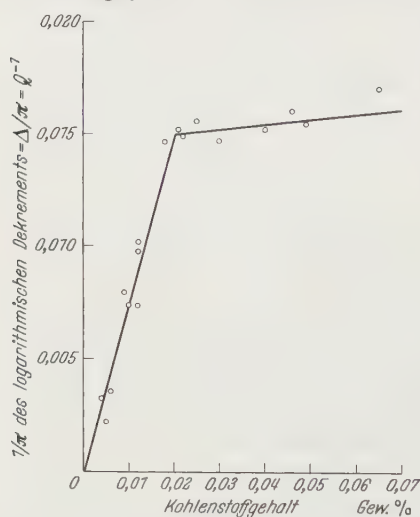


Fig. 2. Das maximale logarithmische Dekrement freier Torsionsschwingungen von Eisendrähten in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.

§ 6. Diskussion der Ergebnisse.

Man sieht an Fig. 2, daß die Dämpfung in bekannter Weise linear vom gelösten C-Gehalt abhängt. Nachdem die Probe über die maximale Löslichkeit des Kohlenstoffs (0,02 Gew.-%) hinaus aufgekühlt ist, weiterer Kohlenstoff also nur noch als Ausscheidung vorliegt, sinkt der Anstieg der Dämpfungskurve plötzlich auf etwa 2 bis 3% seines Wertes im Löslichkeitsgebiet des Kohlenstoffs. Der Einfluß einer C-Aus-

scheidung auf die Dämpfung ist also in erster Näherung vernachlässigbar. Dem Anstieg im ersten Teil der Kurven entnimmt man

$$0,01 \text{ Gew.-% C} \quad \text{entspricht} \quad Q^{-1} = 0,0075.$$

Die in Tabelle 1 zusammengestellten theoretischen Ergebnisse zeigen alle dieselbe Größenordnung wie der experimentelle Wert. Da in Wirklichkeit weder ein reiner Schubspannungs- noch ein reiner Schubverformungszustand vorliegen wird, sondern sich eher ein gemischter Zustand einstellen wird, ist in Ermangelung einer genauen Kenntnis dieses tatsächlichen Zustandes in der letzten Spalte einfach über diese vier behandelten Grenzfälle gemittelt worden. Der Wert für die $\langle 110 \rangle$ -Textur liegt dann etwa 20% höher als der für texturloses Material. Der gemessene Wert stimmt praktisch mit dem für texturfrees Material überein.

Beim Vergleich mit der Literatur fällt auf, daß bei Torsionsschwingungen zuweilen höhere Dämpfungen im Löslichkeitsgebiet des Kohlenstoffs gefunden worden sind. So wird wiederholt die Größe $Q^{-1} = 0,018$ berichtet [1], [16] und C. WERT [17] gibt $Q^{-1} = 0,015$ bei 0,0145 Gew.-% C an. Diese Unterschiede gegenüber unserem Wert könnten gemäß Tabelle 1 gerade noch durch eine wesentlich stärkere $\langle 110 \rangle$ -Textur erklärt werden.

Überraschenderweise fand C. WERT in der eben erwähnten Arbeit trotz sehr hohen Kohlenstoffgehaltes (bis zu 0,065 Gew.-%) nach Abschrecken von 710°C keine Dämpfungswerte Q^{-1} größer als 0,0155. Dies mag — wenigstens zum Teil — dadurch erklärt werden, daß, wie in Fig. 2, der Kohlenstoff schon teilweise ausgeschieden war und daher praktisch keine Nachwirkung mehr verursachte. Außerdem müßte aus den Meßergebnissen von C. WERT auf eine Löslichkeitsgrenze bei etwa 0,015 Gew.-% C geschlossen werden, was aber im Gegensatz zu unseren Messungen und denen von L. J. DIJKSTRA [4] steht (letzterer bestimmte mit Hilfe von Dämpfungsmessungen die sich nach langer Auslagerung einstellende Endkonzentration). Es ist nicht klar, ob der geringere Wert von C. WERT auf ein zu langsames Abschrecken oder auf die Wirkung fremder Legierungselemente zurückgeführt werden kann, die seinen Proben in geringen Mengen (0,5%) beigelegt waren.

Herrn Professor Dr. phil. Dr. Ing. E. h. G. MASING danken wir für die Ermöglichung und ständige Förderung der Arbeit.

Der Forschungsgemeinschaft Deutscher Wissenschaft sei für die Stellung von Geräten gedankt.

Literatur.

- [1] WERT, C.: Phenomena Accompanying Precipitation from Solid Solutions of C and N in α -Iron. Kapitel aus Thermodynamics in Physical Metallurgy. Cleveland A.S.M. 1950. — [2] HARPER, P.: Phys. Rev. **83**, 709 (1951). — [3] WERT, C.: Amer. Inst. Min. Met. Engrs., Trans. **188**, 1242 (1950). — [4] DIJKSTRA, L. J.: Amer.

Inst. Min. Met. Engrs., Trans. **185**, 252 (1949). — [5] JOSEFSSON, A., and E. KULA: Amer. Inst. Min. Met. Engrs., Trans. **194**, 161 (1952). — [6] DIJKSTRA, L. J.: Philips Res. Rep. **2**, 357 (1947). — [7] POLDER, D.: Philips Res. Rep. **1**, 5 (1945). — [8] HUBER, A., u. E. SCHMID: Helv. phys. Acta **7**, 620 (1934). — [9] SCHMID, E., u. W. BOAS: Kristallplastizität, S. 323—324. 1935. — [10] WASSERMANN, G.: Texturen metallischer Werkstoffe, S. 136—138. 1939. — [11] BOAS, W., u. I. K. MACKENZIE: Progr. Met. Phys. **2**, 103 (1950). — [12] ZENER, C.: Elasticity and Anelasticity of Metals. Chicago 1948. — [13] WILLIAMSON, G. K., and R. E. SMALLMANN: Act. Cryst. **6**, 361 (1953). — [14] ROBERTS, C. S.: Amer. Inst. Min. Met. Engrs., Trans. **197**, 203 (1953). — [15] KÊ, T. S.: Phys. Rev. **71**, 533 (1947). — [16] FAST, J. D., u. L. J. DIJKSTRA: Philips techn. Rdsch. **1951**, 187. — [17] WERT, C.: Amer. Inst. Min. Met. Engrs., Trans. **194**, 602 (1952). — [18] SNOEK, J. L.: Chem. Weekbl. **39**, 1 (1942) (in [7] zitiert).

Göttingen, Institut für allgemeine Metallkunde.

Die Winkelverteilung der bei den D, D-Reaktionen im Bereich niedriger D-Energien emittierten Teilchen.

Von

U. TIMM, H. NEUERT und B. ELSNER.

Mit 6 Figuren im Text.

(Eingegangen am 11. August 1954.)

Die räumliche Intensitätsverteilung der bei den Reaktionen



(2)

emittierten Teilchen zeigt schon bei den niedrigsten anwendbaren D-Energien ein Maximum in und entgegengesetzt zur Richtung der stoßenden Deuteronen. Die meist gut übereinstimmenden Meßresultate für (1) zeigen eine Verteilung, die überwiegend durch eine Funktion $N(\theta) = N_{90} (1 + A(E) \cos^2 \theta)$ gegeben ist. Hinsichtlich der Winkelverteilung von (2) waren die Meßergebnisse aber stark verschieden. Während Messungen an den Neutronen mit Borzählern eine mit den Protonen von (1) annähernd übereinstimmende Verteilung ergaben, wiesen andere Versuche an den He^3 -Teilchen auf eine stärkere und mit der D-Energie wesentlich rascher zunehmende Unsymmetrie von (2) hin. — Die hier einerseits mit einer Indikatormethode an den Neutronen, andererseits mit Proportionalzählern an den He^3 -Teilchen von (2) und an den Protonen von (1) im Spannungsbereich 30 bis 70 kV durchgeführten Messungen an einem okkludierten D_2 -Target ergaben für die Reaktion (2) Werte für N_0/N_{90} in Abhängigkeit von der Energie, die von denen für (1) nur wenig abweichen.

I. Einleitung.

Es ist schon frühzeitig beobachtet worden, daß die Intensität N der bei den Reaktionen D, D bei niedrigen Spannungen ermittelten Teilchen gemäß $N(\theta) = N_{90} (1 + A \cos^2 \theta)$ vom Winkel abhängt, den die Teilchen mit der Richtung des stoßenden Deuterons bilden. Dabei nimmt die durch $A = \frac{N_0}{N_{90}} - 1$ ausgedrückte Unsymmetrie im Bereich kleiner D-Energien noch mit der Deuteronenenergie zu. Die Unsymmetrie ist für den Fall der Reaktion $\text{D}(\text{D}, \text{H}^3) p$ (1) mehrfach sorgfältig ermittelt worden [1] bis [4]. Die meist an Protonen erzielten Meßresultate der verschiedenen Autoren stehen im allgemeinen untereinander im Einklang. Kleinere Unterschiede mögen in der verwendeten Meßmethode oder in der Art des benutzten Targets ihre Ursache haben. Allerdings finden neuerdings WENZEL und WHALING [5] eine etwas andere Winkelverteilung als die anderen Autoren.

Bei der Reaktion $\text{D}(\text{D}, \text{He}^3) n$ (2) hat man es mit Teilchen mit jeweils dem gleichen Kernspin wie bei (1) zu tun. Da die Unsymmetrie

der Intensitätsverteilung der emittierten Teilchen davon herrührt, daß außer Stoßprozessen mit $l=0$ auch solche mit $l=1$ zu Kernumwandlungen führen, ist eigentlich zu erwarten, daß die beiden Prozesse keine wesentlich voneinander abweichende Winkelverteilung aufweisen. Dagegen ist der etwas verschiedene totale Wirkungsquerschnitt auf Grund der unterschiedlichen Wirkung von COULOMB-Kräften bei der Emission der Teilchen verständlich [6].

Im Bereich niedriger Spannungen liegen für die Winkelverteilung des Prozesses (2) bisher weit weniger Messungen vor als für den Prozeß (1). Solche Messungen können sowohl an den Neutronen als auch an den He^3 -Teilchen gemacht werden. Die Winkelverteilung der Neutronen wurde von BARTOLDSON mit Borproportionalzählern im Bereich oberhalb 70 kV durchgeführt [7]. Hiernach ergab sich für die Neutronen eine Unsymmetrie ähnlich der der Protonen von (1). Messungen an den He^3 -Teilchen von ELIOT u. a. [8], führten aber zu einem davon stark abweichenden Ergebnis. Danach sollte die Unsymmetrie von (2) bereits bei den niedrigen Spannungen erheblich größer sein und auch mit der Spannung rascher anwachsen als bei (1).

Die Bestimmung der Winkelverteilung ist auch für die Kenntnis des totalen Wirkungsquerschnitts beider Reaktionen von Wichtigkeit. Deshalb wurden im hiesigen Institut seit etwa 2 Jahren eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt, die die Winkelverteilung beider Prozesse erneut bestimmen sollten. Dabei wurde gegenüber den älteren Versuchen [1] am Prozeß (1), die mit einem Kanalstrahlrohr als Ionenquelle durchgeführt worden waren, jetzt eine Hochfrequenzionenquelle benutzt. Der Nachweis der geladenen Teilchen H^1 , H^3 und He^3 wurde mit Proportionalzählern geführt. Zum Nachweis der Neutronen, bei denen man es infolge der im allgemeinen verringerten Nachweisempfindlichkeit für Neutronen mit geringeren Teilchenzahlen zu tun hat, wurde eine Indikatormethode verwendet, die von RETZ-SCHMIDT [9] speziell zur Bestimmung geringer Neutronendichten entwickelt worden ist.

II. Apparatur.

Die Hochspannung wurde über Transformator und Einweggleichrichtung erzeugt. Sie war zwischen 0 und 90 kV regelbar. Die Welligkeit war in jedem Fall kleiner als 0,5 % der Spannung. Die Messung erfolgte über eine Widerstandskette von insgesamt 400 M Ω und einem Mikroamperemeter.

Zur Erzeugung der D^+ -Ionen aus 99%igem D_2 -Gas wurde eine HF-Ionenquelle mit 150 bis 200 W Senderleistung benutzt, über die bereits an anderer Stelle berichtet worden ist [14]. Durch Trennung

des Ionenstrahls im Magnetfeld konnte gezeigt werden, daß dieser zu etwa 85% aus D^+ -Ionen bestand. Aus diesem Grunde, und weil außerdem der Wirkungsquerschnitt für die D, D-Reaktionen bei den untersuchten kleinen Energien sehr rasch mit der Energie abfällt, konnte auf eine magnetische Trennung der D^+ -Ionen von den Ionen höherer Masse verzichtet werden.

Das aus der Düse des Entladungsrohres tretende D^+ -Bündel wird mit Hilfe von zwei elektrostatischen Linsen für jede Beschleunigungsspannung scharf auf das etwa 70 cm entfernte Target abgebildet. Dazu liegt an der ersten der beiden Linsen eine von 0 bis 15 kV variable Fokussierungsspannung; die zweite enthielt die eigentliche Beschleunigungsspannung. Der Ionenstrom lag nach Ausblendung zwischen 100 und 200 μA .

Als Target diente eine Al-Folie, die sich in wenigen Minuten mit D_2 belud. Die Frage, ob es sich bei einem solchen okkludierten Target um ein dickes oder ein dünnes Target handelt, ist schwer zu entscheiden, da die Dichteverteilung der Deuteronen in Abhängigkeit von der Eindringtiefe unbekannt ist. Die hier an Protonen gemachten Messungen scheinen für ein im wesentlichen dünnes Target zu sprechen.

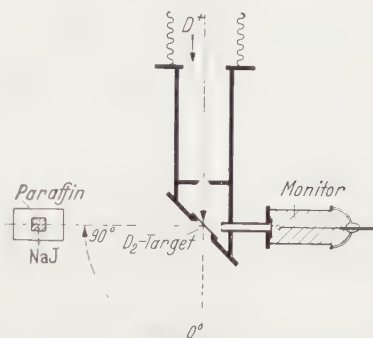


Fig. 1. Nachweisordnung für Neutronen, schematisch.

III. Nachweis der Kerntrümmer und Durchführung der Messungen.

a) Messung der Neutronen.

Zum Nachweis der Neutronen wurde die folgende Indikatormethode verwendet: In einem Paraffinzylinder von 10 cm Länge und 6 cm \varnothing befand sich ein NaJ(Tl)-Kristall von 15 mm Kantenlänge. Der Paraffinklotz wurde in 20 cm Abstand vom Target angebracht. Er war in einem Winkelbereich von 0 bis 90° schwenkbar, wie aus der Fig. 1 ersichtlich ist. Die schnellen D, D-Neutronen werden in Paraffin verlangsamt und als thermische Neutronen oder schon im Bereich der jeweiligen Resonanzenergien für Neutroneneinfang im Jod und Natrium des Kristalls eingefangen, wobei radioaktives J^{128} und Na^{24} gebildet wird. Infolge des größeren Einfangquerschnitts und der kürzeren Halbwertszeit von J^{128} gegenüber Na^{24} mißt man bei kürzeren Bestrahlungszeiten und den vorliegenden Intensitäten praktisch nur die Jodaktivität. Die Messung wird so vorgenommen, daß der Kristall eine zeitlang bestrahlt wird, und sofort nach Beendigung der Neutronen-

bestrahlung das Abklingen der Aktivität nach der Szintillationsmethode ausgemessen wird. Es wurde dazu ein Multiplier FS9-A der Fernseh-GmbH. Darmstadt verwendet. J^{128} zerfällt mit 25 min Halbwertszeit durch einen β -Zerfall mit $E_{\max} = 2$ MeV; nur bei 7% der Zerfälle ist eine γ -Strahlung mit 0,43 MeV am Zerfall beteiligt. Die β -Energie ist also so groß, daß die meisten β -Zerfälle erfaßt werden können. Wählt man für die Messungen bei verschiedenen Winkeln immer die gleiche Bestrahlungszeit, so ist die beobachtete Aktivität direkt ein Maß für den Neutronenstrom, sofern der Deuteronenstrom auf das Target während der Bestrahlungszeit konstant ist. Die zeitliche Konstanz während jeder Messung und die relativen Intensitäten wurden

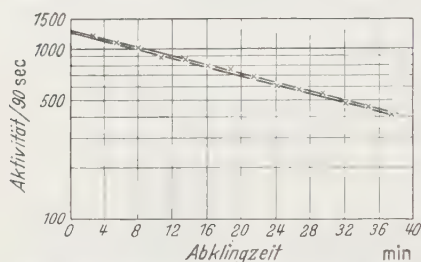


Fig. 2. Zwei J^{128} -Abklingmessungen bei 90° (ausgezogene Geraden). Meßwerte nur für eine Messung eingezeichnet.

an den Protonen der Reaktion (1) mit einem Proportionalzähler als Monitor kontrolliert. Die Bestrahlungsdauern betrugen etwa eine Halbwertszeit, während der die Intensität sich innerhalb des statistischen Fehlers nicht änderte. Die Abklingkurven wurden über etwa zwei Halbwertszeiten ausgemessen und jeweils die Anfangsaktivität unter Verwendung der bekannten J^{128} -

Halbwertszeit nach der Methode des mittleren Fehlerquadrats ermittelt. Die Reproduzierbarkeit des Meßverfahrens geht aus Fig. 2 hervor, in der die Abklingkurven für zwei Messungen bei 90° an verschiedenen Tagen aufgetragen sind.

Infolge der Ausdehnung des Paraffinblocks und des Kristalls erfaßt man bei dieser Geometrie einen gegenüber Zählrohrmessungen größeren und nicht ganz definierten Raumwinkel. Das gemessene Intensitätsverhältnis N_0/N_{90} wird wegen des endlichen Raumwinkels immer etwas zu klein ausfallen. Man kann den maximal möglichen Fehler aber abschätzen. Die Korrektur macht einige Prozent an dem gesuchten Verhältnis aus. Eine weitere Korrektur ist noch durch die Umrechnung des endlichen Raumwinkels vom Labor- auf das Schwerpunktsystem erforderlich.

Bei der Neutronenmessung wird man es in jedem Falle mit kleineren Teilchenzahlen als bei der Messung der geladenen Teilchen zu tun haben. Der Vorteil der Methode ist aber außer einer relativ guten Nachweisempfindlichkeit der, daß man die Messungen getrennt von der eigentlichen Bestrahlungsanlage (z. B. Hochspannungsanlage) durchführen kann, also frei ist von allen dabei oft auftretenden Störungen.

b) Messung der H^1 , H^3 und He^3 mit Proportionalzählern.

Die Messungen an den Protonen sind verhältnismäßig einfach, da diese eine große Reichweite (14 cm in Luft) haben. Dagegen sind die Messungen an den He^3 und H^3 wegen ihrer geringen Reichweite (4,5 mm und 14 mm in Luft) schwieriger. Sie sind aber in einem Proportionalzähler infolge ihrer stark unterschiedlichen spezifischen Ionisation gut zu unterscheiden [15]. Zur Unterscheidbarkeit ist aber notwendig, das Zählrohr mit einem möglichst dünnen Fenster abzuschließen. Hierzu wurden farbige Glimmerblättchen hergestellt mit etwa $0,7\mu$ Dicke. Als Gasfüllung wurde bei der Zählung von He^3 und H^3 eine Mischung von

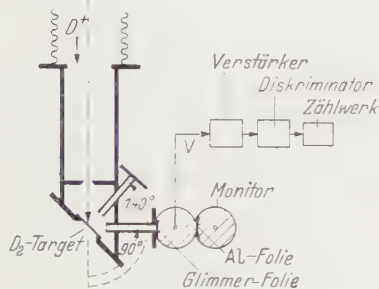


Fig. 3. Nachweisordnung für p, H^3 , He^3 mit Proportionalzähler, schematisch.

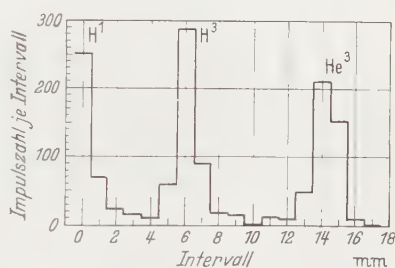


Fig. 4. Impulshöhenverteilung der geladenen Teilchen im Proportionalzähler.

Methylal und Argon (1:1) mit einem Gesamtdruck von 8 Torr benutzt. Diese Füllung erwies sich als besonders günstig für die Unterscheidbarkeit der beiden Teilchensorten.

Bei den ersten Messungen wurden Frontzähler benutzt. Diese ergaben aber, wie längere Vorversuche zeigten, vermutlich wegen der starken Streuung in der Impulshöhe einer homogenen Teilchengruppe nicht ganz zuverlässige Resultate. Es wurden dann Zähler mit Seitenfenstern verwendet, bei denen diese Streuung wesentlich kleiner war und die Trennung der Gruppen darum besser. Fig. 3 zeigt die benutzte Nachweisordnung für die geladenen Teilchen. Die Gasverstärkung im Proportionalzähler war etwa tausendfach. Die Impulse wurden dann noch dreihundertfach nachverstärkt. Sie wurden teils mit Untersetzern, teils oszillographisch ausgezählt. Die Auszählung der auf einem Film registrierten Impulse nach Anzahl und Höhe ergab die in Fig. 4 gezeigte charakteristische Häufigkeitsverteilung der Teilchen. Die Figur zeigt, daß die Teilchengruppen mit guter Genauigkeit getrennt werden konnten. Die Protonenimpulse aus der Reaktion (1), die der kleinsten Impulsgruppe zuzuordnen sind, können vom Untergrund und der wegen der benötigten starken Nachbeschleunigung am Oszillographen ausgedehnten Spur des Schreibstrahls nicht mehr getrennt werden.

Zur genauen Ermittlung der Häufigkeitsverhältnisse der geladenen Teilchen wurde die in Fig. 3 schematisch gezeigte elektronische Anordnung verwendet. Die Impulse durchlaufen dabei nach der proportionalen Verstärkung einen SCHMITT-Diskriminator. Es wurde dabei bei fester Spannung am Proportionalzähler durch Veränderung der Diskriminatorspannung das gesamte Impulsspektrum ausgemessen, wodurch man die integrale Kurve zur Fig. 4 erhält. Es entsteht dann ein Plateau für die He^3 -Teilchen und ein solches für $\text{He}^3 + \text{H}^3$ (vgl. Fig. 5). Durch das Al-Fenster des zweiten Zählers in Fig. 3 können nur die Protonen hindurchtreten, so daß dieser Zähler als Monitor diente. Zur Auswertung wurden die Meßwerte in einem Plateau gemittelt. Sie ergaben direkt die He^3 -Häufigkeit; die H^3 -Häufigkeit be-

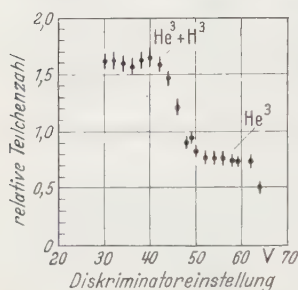


Fig. 5. Beispiel einer Plateaukurve.

kommt man durch Differenzbildung. Die Messungen wurden zur Ermittlung der Winkelverteilung bei 90° und bei 140° durchgeführt (s. Fig. 3). Für jeden Meßpunkt wurden im Mittel etwa 10000 Teilchen einer Sorte gezählt.

IV. Resultate.

a) Verteilung von $D(D, \text{H}^3)$ ϕ .

Zur Überprüfung der Apparatur wurde die Winkelverteilung der Protonen dieses Prozesses neu gemessen. Die hier vorgelegten Untersuchungen umfassen einen Spannungsbereich von 30 bis 70 kV. Die Winkelverteilung von (1) wird so bestimmt, daß man die Protonenhäufigkeiten bei verschiedenen Winkeln (hier 90° und 140°) relativ zu einem Monitor bestimmt. Die im Laborsystem gemessenen Protonenzahlen werden in bekannter Weise auf das Schwerpunktsystem umgerechnet. In dem hier verwendeten Spannungsbereich ist die Winkelverteilung durch eine Funktion $N(\vartheta) = N(90) (1 + A \cos^2 \vartheta)$ gegeben, höhere Cosinusglieder spielen hier vermutlich kaum eine Rolle. Aus den Meßwerten bei den obigen zwei Winkeln läßt sich also bereits das Verhältnis $1 + A = N_0/N_{90}$ berechnen. Die Unsymmetrie A nimmt mit der Spannung zu. Die Meßresultate sind in Fig. 6 (1) zusammen mit den Resultaten einiger anderer Autoren aufgetragen. Sie stimmen gut mit Messungen von BRETSCHER u. a. [2] sowie von MOFFAT u. a. [3] an einem dünnen Target überein. Die früheren Messungen [1] waren mit einer Kanalstrahlapparatur gemacht, so daß die Energien vermutlich jeweils etwas zu groß angegeben waren. WENZEL und WHALING [5] finden allerdings in Abweichung von anderen Messungen eine Verteilung $N(\vartheta) = N(90) (1 + A \cos^2 \vartheta + B \cos^4 \vartheta)$. In die Figur ist hierbei für N_0/N_{90} der Wert $1 + A + B$ eingetragen.

b) Winkelverteilung von D (D, He³) n.

Diese wurde hier sowohl an Neutronen als auch an He³-Teilchen ausgemessen. Die Messungen an den Neutronen mittels der oben beschriebenen Indikatormethode führten, wieder im Spannungsbereich zwischen 30 und 70 kV, unter der plausiblen Annahme, daß die Winkelverteilung hier ebenfalls durch ein Gesetz $N(\vartheta) = N(90) \cdot (1 + A \cos^2 \vartheta)$ bestimmt ist, zu Werten von $1 + A$, die mit den nach kleineren Energien hin extrapolierten Resultaten von BARTHOLDSON [7] im Einklang stehen [vgl. Fig. 6 (2)]. Auch ein Meßwert von BAKER [10] bei 50 kV fügt sich in die beiden Messungen ein. Dagegen finden die Autoren der Oxford-Gruppe [8] durch Messungen an den He³-Teilchen, eine hiervon stark abweichende Winkelverteilung [s. Fig. 6 (2)], aus der eine weit stärkere Unsymmetrie der Reaktion D(D, He³) n als die der Reaktion D(D, H³) p folgt.

Die Winkelverteilung von (2) kann man aber auch dadurch bestimmen, daß man, wieder für einige Winkel, das Häufigkeitsverhältnis der bei (2) emittierten He³-Teilchen und bei (1) emittierten H³-Teilchen ausmißt (Verzweigungs-

verhältnis). Aus der bekannten Winkelverteilung von (1) kann man dann die von (2) ermitteln. Für das Verzweigungsverhältnis He³/H³ bei 90° wurde in Übereinstimmung mit den Messungen anderer Autoren [8], [11], [12], [13] das Verhältnis 0,94 (im Laborsystem) gefunden. Die so gefundenen Ergebnisse für N_0/N_{90} im Bereich von 30 bis 60 kV sind mit in die Fig. 6 (2) eingezeichnet. Wie man sieht, stimmen sie mit den Ergebnissen an den Neutronen überein. Sie liegen aber noch weit außerhalb der Fehlergrenzen, die für die Messungen der Oxford-Gruppe angegeben sind. Das Resultat der vorliegenden Untersuchungen ist demnach, daß die Spannungsabhängigkeiten der Unsymmetrie bei den beiden Reaktionen nur wenig voneinander abweichen, wobei (2) die

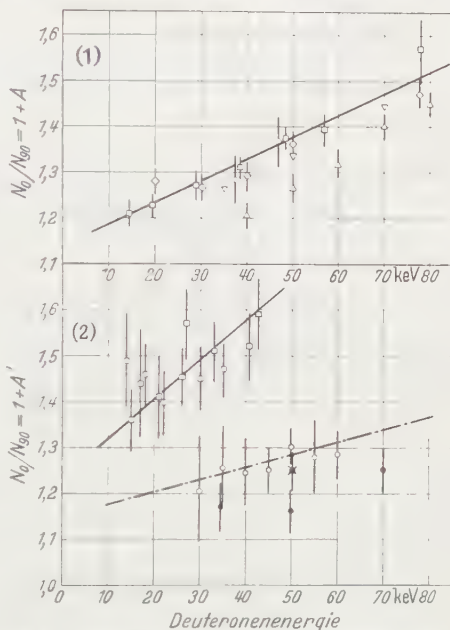


Fig. 6. Abhängigkeit des Häufigkeitsverhältnisses N_0/N_{90} von der D-Energie für D(D, H³) p (1) und für D(D, He³) n (2) im Schwerpunkt system. Ursprung der Meßpunkte: Δ p NEUBERT [1]; \circ p BREITSCHER [2]; \cdots n BARTHOLDSON [7]; \blacksquare n BAKER [10]; ∇ p WENZEL [8]; \cdot He³, p ELIOT [5], MOFFATT [3], DAVENPORT [4]; \circ He³, p und \bullet n eigene Messungen.

kleineren Werte aufweist. Dies Ergebnis ist auch in Einklang mit Messungen von RICHARDS [16], BENNET [17] und MANNING [18], nach denen die Unsymmetrien bei beiden Prozessen im Bereich 100 bis 500 kV auch nur wenig verschieden sind. In der Fig. 6 ist bei den He³-Messungen der Gesamtfehler eingetragen, der nur statistischer Natur ist. Andere Fehler, z.B. im Raumwinkel, sind dagegen vollkommen vernachlässigbar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen.

Literatur.

- [1] NEUERT, H.: Ann. Phys. **36**, 437 (1939). — [2] BRETSCHER, E., A. P. FRENCH and F. G. SEIDL: Phys. Rev. **73**, 815 (1948). — [3] MOFFATT, J., D. ROAF and J. H. SANDERS: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **212**, 220 (1952). — [4] DAVENPORT, P. A., T. O. JEFFRIES, M. E. OWEN, F. V. PRICE and D. ROAF: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **216**, 66 (1953). — [5] WENZEL, W. A., and W. WHALING: Phys. Rev. **88**, 1149 (1952). — [6] GRAVES, E. R., J. H. COON and J. H. MANLEY: Phys. Rev. **70**, 101 (1946). — [7] BARTHOLDSON, I.: Ark. Fysik **2**, 271 (1950). — [8] ELIOT, E. A., D. ROAF and P. F. SHAW: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **216**, 57 (1953). — [9] RETZ-SCHMIDT, TH.: Dipl.-Arbeit Hamburg 1953. Siehe z.B. FÜNFER, E., u. H. NEUERT, Zählrohre und Szintillationszähler, S. 179. Karlsruhe: Braun 1954. — [10] BAKER, P., and A. WALTNER: Phys. Rev. **88**, 1213 (1952). — [11] ARNOLD, W. R., J. A. PHILIPS, G. SAWYER, E. STOVALL and J. TUCK: Phys. Rev. **93**, 483 (1954). — [12] MCNEILL, K. G., and G. M. KEYSER: Phys. Rev. **81**, 602 (1951). — [13] MCNEILL, K. G., P. C. THONEMANN and F. V. PRICE: Nature, Lond. **166**, 28 (1950). — [14] NEUERT, H., H. J. STUCKENBERG u. H. P. WEIDNER: Z. angew. Phys. **6**, 303 (1954). — [15] KIRCHNER, F., H. NEUERT u. O. LAAFF: Phys. Z. **38**, 969 (1937). — [16] RICHARDS, H. T.: Phys. Rev. **60**, 167 (1941). — [17] BENNET, W. E., C. E. MANDEVILLE and H. T. RICHARDS: Phys. Rev. **69**, 418 (1946). — [18] MANNING, H. P., R. D. HUNTOON, F. E. MYERS and V. J. YOUNG: Phys. Rev. **61**, 371 (1942).

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

Lichtabsorption in klassischer und quantentheoretischer Beschreibung.

Von

HELMUT SCHMIDT*.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 14. August 1954.)

Die klassische DRUDESche Absorptionsformel gilt nur für $h\nu \ll kT$, wenn ν die Frequenz des absorbierten Lichtes ist. Durch quantenmechanische Störungsrechnung in zweiter Näherung wird eine allgemein gültige Absorptionsformel hergeleitet. Diese stimmt im Grenzfall $h\nu \ll kT$ mit der klassischen und für $h\nu \gg kT$ mit einer schon von FRÖHLICH angegebenen Absorptionsformel überein.

Die Lichtabsorption an den freien Elektronen in Metallen und Halbleitern läßt sich nach DRUDE klassisch verstehen, wenn man die Leitungselektronen als klassische Ladungen auffaßt, die in ihrer Umgebung unter dem Einfluß einer Reibungskraft beweglich sind. Die Annahme einer statischen Reibungskraft ist dabei allerdings unbefriedigend, da ein bewegtes Elektron in Wirklichkeit durch statistische Zusammenstöße mit den thermischen Gitterwellen des Mediums gebremst wird. Die DRUDESche Theorie läßt sich jedoch leicht in diesem Sinne korrigieren und muß dann die Absorption genügend langer Lichtwellen richtig beschreiben. Für kurze Lichtwellen ist dagegen die klassische Behandlung nicht mehr gerechtfertigt, selbst wenn — wie wir weiterhin annehmen wollen — die Energie der Lichtquanten nicht zur Anregung der Leitungselektronen in höhere Bänder ausreicht. Die Absorption wird hier durch Quantensprünge der Leitungselektronen innerhalb des Leitungsbandes verursacht, wobei jedoch gleichzeitig noch eine Schallwelle des Gitters — zur Erfüllung des Energie- und Impulssatzes — absorbiert oder emittiert wird.

Diese Absorption durch Elektronensprünge innerhalb des Leitungsbandes hat FRÖHLICH¹ für Halbleiter im Grenzfall kurzer Wellen quantenmechanisch berechnet und erhält so für die Absorption einen Wert, der sich um den Faktor $\frac{1}{8} \left| \frac{\pi h\nu}{kT} \right|$ von dem klassischen Wert unterscheidet.

Während damit die Lichtabsorption für sehr lange Wellen durch die klassische DRUDESche und für genügend kurze Wellen durch die

* Gekürzte Kölner Dissertation.

¹ Semi-Conducting Materials, S. 132. London 1951. — FAN, H. Y., u. M. BECKER: Infra-red Optical Properties of Si and Ge.

FRÖHLICHsche Absorptionsformel bekannt ist, wollen wir hier auf quantenmechanischer Grundlage einen über den ganzen Frequenzbereich gültigen Ausdruck für die Absorption herleiten. Die DRUDESche und die FRÖHLICHsche Absorptionsformel werden sich daraus als Grenzfälle für $h\nu \ll kT$ bzw. $h\nu \gg kT$ ergeben, so daß wir den Übergang zwischen beiden Absorptionsformeln im Gebiet $h\nu \approx kT$ und das Zustandekommen des Faktors $\frac{1}{8} \sqrt{\frac{\pi h\nu}{kT}}$ studieren können.

Die wesentliche Verschiedenheit der FRÖHLICHschen von der DRUDESchen Absorptionsformel wird sich dabei so erklären:

Im Falle $h\nu \ll kT$ hat ein Elektron genügend thermische Energie, um selbst Lichtquanten auszusenden, so daß sich die Gesamtaborption als Differenz zwischen elementaren Absorptionsprozessen und Prozessen erzwungener Emission ergibt. Für $h\nu \gg kT$ dagegen fallen die elementaren Emissionsprozesse fort.

Da die Leitungselektronen in Halbleitern der klassischen Statistik genügen, in Metallen jedoch nur mit der FERMI-Statistik zu behandeln sind, verläuft die Berechnung der Absorption in beiden Fällen etwas verschieden. Wir wollen uns hier auf Halbleiter beschränken:

Wir denken uns in dem Halbleiter eine Lichtwelle mit der Frequenz ν und nehmen zunächst an, die Bewegung eines betrachteten Leitungselektrons, die thermischen Schwingungen des Kristalls und die Lichtwelle seien voneinander unabhängig. Nun fassen wir die Wechselwirkung zwischen dem Elektron und der Lichtwelle bzw. zwischen dem Elektron und den thermischen Gitterschwingungen als kleine Energiestörungen u_L bzw. u_G auf und untersuchen die Abnahme der Lichtamplitude unter dem Einfluß der Störung $u = u_L + u_G$.

Da ein freies Elektron kein Licht absorbieren oder emittieren kann, ergeben sich Absorption und Emission erst in der zweiten DIRACschen Näherung, d.h. in Doppelprozessen, wobei in einem Schritt des Doppelprozesses das Elektron mit der Lichtwelle in Wechselwirkung tritt und in dem anderen Schritt das Elektron ein Schallquant emittiert oder absorbiert. Dabei ist die Energie der beteiligten Schallquanten meist klein, so daß das Elektron bei dem Doppelprozeß praktisch die ganze Energie eines absorbierten bzw. emittierten Lichtquanten aufnehmen bzw. abgeben muß.

Ein Elektron mit dem Impuls p_0 und der thermischen Energie $E_0 = \frac{1}{2m} p_0^2$ kann somit bei dem Doppelprozeß springen (Fig. 1):

entweder unter Absorption eines Lichtquanten in einen Zustand mit dem Impuls p' in dem Kugelschalenbereich B' des Impulsraumes mit der Energie $E' \approx E_0 + h\nu$,

oder unter Emission eines Lichtquants in einen Zustand mit dem Impuls p'' in dem Bereich B'' mit der Energie $E'' \approx E_0 - h\nu$. Der zweite Prozeß ist allerdings nur möglich, wenn das Elektron die zur Lichtemission nötige Energie mitbringt, wenn also $E_0 > h\nu$.

Wir fragen nun zunächst nach der Wahrscheinlichkeit W' dafür, daß das Elektron in der Zeiteinheit von dem Zustand p_0 aus in den Bereich B' des Impulsraumes springt.

Ein dem Sprung eines Elektrons von p_0 in einen Zustand p' des Bereiches B' entsprechender Doppelprozeß kann auf zwei Wegen, d. h. über zwei Zwischenzustände, verlaufen:

1. Weg: Zunächst wird das Lichtquant vom Elektron absorbiert (a), dann springt das Elektron durch Zusammenstoß mit den thermischen Gitterwellen nach B' (b).

2. Weg: Das Elektron springt zuerst durch Gitterstoß nach B' (a), erst dann tritt es mit dem Licht in Wechselwirkung (b).

Nach den quantenmechanischen Auswahlregeln muß bei jedem Teilprozeß (a und b) der Impulssatz erfüllt sein. Der Energiesatz braucht jedoch nur für den ganzen Doppelprozeß zu gelten, derart daß Ausgangs- und Endzustand die gleiche Energie haben, während die Energie des Zwischenzustandes davon abweichen kann.

Die Wahrscheinlichkeit W_1' bzw. W_2' für einen Sprung des Elektrons auf dem 1. bzw. 2. Weg ist nun proportional:

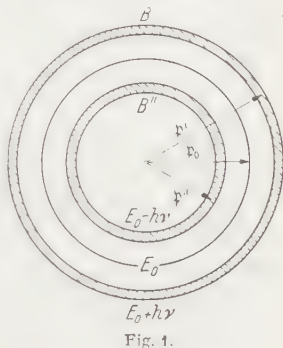
1. Zu dem Quadrat des Matrixelementes für den Elementarprozeß (a).
2. Zu dem Quadrat des Matrixelementes für den Elementarprozeß (b).
3. Zu der Dichte $D_0 \sim |E_0 + h\nu|$ der möglichen Elektronen-Endzustände, gemessen auf der Energieskala.

Dabei ist das Matrixelement für die Wechselwirkung zwischen Licht und Elektron proportional zum Impuls p des Elektrons. (Das klassische Störglied in der HAMILTON-Funktion eines Elektrons im Lichtfeld lautet ja $V = -\frac{e}{mc} \mathcal{A} \cdot p$, wenn \mathcal{A} das Vektorpotential der Lichtwelle ist.) Das Matrixelement für den Stoß eines Elektrons an den thermischen Gitterwellen ist dagegen vom Impuls des Elektrons unabhängig.

Damit wird

$$W_1' = C \cdot p_0^2 \sqrt{E_0 + h\nu}$$

$$W_2' = C \cdot p'^2 \sqrt{E_0 + h\nu},$$



denn auf dem 1. Weg hat das Elektron noch den Impuls p_0 , auf dem 2. Weg dagegen schon den Impuls p' , wenn es mit dem Lichtquant in Wechselwirkung tritt.

Mit

$$p_0^2 = 2mE_0$$

$$p'^2 = 2m(E_0 + h\nu)$$

folgt für die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit nach B'

$$W' = W'_1 + W'_2 \sim (2E_0 + h\nu) \sqrt{E_0 + h\nu}.$$

Die strenge quantenmechanische Rechnung liefert

$$W' = C_0 \frac{N_e}{\nu^3} (2E_0 + h\nu) \sqrt{E_0 + h\nu}. \quad (1a)$$

Die Konstante C_0 ist jetzt von ν unabhängig. N_e bedeutet die Anzahl der anwesenden Lichtquanten.

Der Faktor N_e/ν^3 erklärt sich durch einen Anteil N_e/ν , herrührend von dem Matrixelement der Licht-Elektron-Wechselwirkung, während der Anteil $1/\nu^2$ durch die zweite DIRAC-Näherung bedingt ist und qualitativ so gedeutet werden kann, daß die Übergangswahrscheinlichkeit W' um so kleiner wird, je größer der energetische Abstand $h\nu$ zwischen Ausgangs- und Zwischenzustand ist.

Für die Übergangswahrscheinlichkeit W'' von p_0 nach B'' unter Emission eines Lichtquanten ergibt sich entsprechend

$$W'' = \begin{cases} C_0 \cdot \frac{N_e}{\nu^3} (2E_0 - h\nu) \sqrt{E_0 - h\nu} & \text{für } E_0 > h\nu \\ 0 & \text{für } E_0 < h\nu. \end{cases} \quad (1b)$$

Die relative sekundliche Absorption wird somit

$$A = \frac{(\text{Zahl der abs. Quanten}) - (\text{Zahl der emittierten Quanten})/\text{pro sec}}{\text{Zahl der vorhandenen Quanten}}$$

$$= \frac{\text{pro sec absorbierte Energie}}{\text{Feldenergie}} = \frac{W' - W''}{N_e},$$

$$A = \begin{cases} \frac{C_0}{\nu^3} [(2E_0 + h\nu) \sqrt{E_0 + h\nu} - (2E_0 - h\nu) \sqrt{E_0 - h\nu}] & \text{für } E_0 > h\nu \quad (2a) \\ \frac{C_0}{\nu^3} (2E_0 + h\nu) \sqrt{E_0 + h\nu} & \text{für } E_0 < h\nu. \quad (2b) \end{cases}$$

Dabei ist E_0 die Anfangsenergie des absorbierenden Elektrons.

Zur Berechnung der tatsächlichen Absorption müssen wir die Gl. (2) noch über die thermisch verteilten Anfangsenergien E_0 mitteln. Bevor wir das allgemein durchführen, betrachten wir die Grenzfälle langer bzw. kurzer Wellen.

Da E_0 dieselbe Größenordnung wie kT hat wird praktisch für alle Elektronen $E_0 \gg h\nu$, wenn $kT \gg h\nu$. In Gl. (2a) heben sich dann die beiden — durch elementare Absorptions- und Emissionsprozesse bedingten — Glieder fast weg und bei Entwicklung nach $h\nu/E_0$ bleibt

$$A = \frac{4hC_0}{v^2} \sqrt{E_0} \quad \text{für} \quad E_0 \gg h\nu.$$

Mit dem thermischen Mittelwert von $\sqrt{E_0}$, nämlich $\sqrt{\overline{E_0}} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{kT}$ ergibt sich der Mittelwert von A zu

$$\bar{A} = \frac{8hC_0}{\sqrt{\pi} \cdot v^2} \sqrt{kT} \quad \text{für} \quad kT \gg h\nu. \quad (3a)$$

Entsprechend folgt aus (2b) mit $E_0 \ll h\nu$ bei Entwicklung nach $E_0/h\nu$

$$\bar{A} = A = C_0 \cdot \frac{h^{\frac{3}{2}}}{v^{\frac{3}{2}}} \quad \text{für} \quad kT \ll h\nu. \quad (3b)$$

Die Gl. (3a) steht in ihrer ν -Abhängigkeit in Übereinstimmung mit der klassischen Absorptionsformel, während Gl. (3b) die FRÖHLICHsche Absorptionsformel darstellt. Die Ausdrücke für die Absorption in (3a) und (3b) unterscheiden sich formal um den Faktor $\frac{1}{8} \left| \frac{\pi h\nu}{kT} \right|$, wie schon eingangs erwähnt wurde.

Die Konstante C_0 wollen wir hier nur durch Vergleich von (3a) mit der klassischen Absorptionsformel bestimmen (die quantenmechanische Rechnung liefert denselben Wert) und gehen dazu kurz auf die klassische Rechnung ein:

Sei N_0 die Dichte der Leitungselektronen im Halbleiter und σ die Leitfähigkeit, so definieren wir die Größe γ durch

$$\sigma = \frac{e^2}{\gamma \cdot m} N_0. \quad (4)$$

Wenn man nach DRUDE annimmt, daß auf ein mit der Geschwindigkeit v bewegtes Elektron eine zu v proportionale Reibungskraft f wirkt, so folgt aus (4)

$$f = m \gamma v,$$

und die relative Absorption A_{Drude} ergibt sich zu

$$\left. \begin{aligned} A_{\text{Drude}} &= \frac{1}{\pi \cdot \varepsilon} \frac{N_0 e^2}{m} \frac{\gamma}{v^2 + \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)^2} \\ &\approx \frac{1}{\pi \varepsilon} \frac{N_0 e^2}{m} \frac{\gamma}{v^2} \quad \text{für} \quad v \gg \frac{\gamma}{2\pi}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Dabei ist ε die Dielektrizitätskonstante des Mediums.

Wir können die DRUDESche Theorie noch verbessern, indem wir berücksichtigen, daß ein bewegtes Elektron nicht durch eine stationäre

Reibungskraft, sondern durch statistische Zusammenstöße mit den Gitterwellen gebremst wird, wobei die mittlere freie Weglänge der Elektronen konstant, unabhängig von der Geschwindigkeit ist.

Dann ergibt sich

$$A_{\text{klass.}} = \frac{32}{9\pi^2 \epsilon} \frac{N_0 e^2}{m} \frac{\gamma}{\nu^2} \quad \text{für} \quad \nu \gg \frac{\gamma}{2\pi}. \quad (6)$$

Dies Resultat weicht nur um den Faktor $\frac{32}{9\pi} \approx 1,13$ von dem einfacher zu gewinnenden DRUDESchen Ergebnis ab.

Die Bedingung $\nu \gg \gamma/2\pi$ bedeutet — da $1/\gamma = \tau$ die mittlere Stoßzahl ist —, daß die Lichtwelle viele Schwingungen ausführt, bevor das Elektron einmal mit dem Gitter zusammenstößt. Da wir in der quantenmechanischen Rechnung die Wechselwirkung zwischen Gitter und Elektron als klein vorausgesetzt haben, ist zu erwarten, daß diese Rechnung versagt, sobald $\nu \lesssim \gamma/2\pi$ wird, so daß das Elektron während einer Lichtschwingung viele Stöße erfährt. Für $\nu \gg \gamma/2\pi$ jedoch stimmt der quantenmechanische Ausdruck (3a) für die Absorption mit dem klassischen Ausdruck (6) überein.

Durch Vergleich von (3a) und (6) erhält man

$$C_0 = \frac{4}{9\pi^{\frac{3}{2}}} \frac{N_0 e^2 \cdot \gamma}{h (kT)^{\frac{1}{2}} \epsilon \cdot m}. \quad (7)$$

Nach der Behandlung der Sonderfälle $h\nu \gg kT$ wollen wir in der vollständigen Gl. (2) die Mittelung über die thermisch verteilten Anfangsenergien E_0 der Elektronen vollziehen.

Der thermische Mittelwert einer beliebigen Funktion $F(E_0)$ wird

$$\begin{aligned} \overline{F(E_0)} &= \frac{\int_0^\infty F(E_0) \sqrt{E_0} e^{-\frac{E_0}{kT}} dE_0}{\int_0^\infty \sqrt{E_0} e^{-\frac{E_0}{kT}} dE_0} \\ &= \frac{2}{(kT)^{\frac{3}{2}} \pi^{\frac{1}{2}}} \int_0^\infty F(E_0) \sqrt{E_0} e^{-\frac{E_0}{kT}} dE_0. \end{aligned}$$

Angewandt auf Gl. (2) gibt das

$$\begin{aligned} \bar{A} = \overline{A(E_0)} &= \frac{2C_0}{(kT)^{\frac{3}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} \nu^3} \left\{ \int_0^\infty (2E_0 + h\nu) \sqrt{E_0 + h\nu} \sqrt{E_0} e^{-\frac{E_0}{kT}} dE_0 + \right. \\ &\quad \left. - \int_{h\nu}^\infty (2E_0 - h\nu) \sqrt{E_0 - h\nu} \sqrt{E_0} e^{-\frac{E_0}{kT}} dE_0 \right\} \\ \bar{A} &= \frac{2C_0}{(kT)^{\frac{3}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} \nu^3} \left\{ 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right\} \cdot \int_0^\infty (2E_0 + h\nu) \sqrt{E_0 + h\nu} \sqrt{E_0} e^{-\frac{E_0}{kT}} dE_0. \quad (8) \end{aligned}$$

Das Integral können wir durch die HANKEL-Funktion

$$K_2(x) = \int_0^{\infty} e^{-\tau} \mathfrak{Ei}[\tau] \mathfrak{C}_0[2\tau] d\tau$$

ausdrücken. Mit dem Wert für C_0 aus (7) erhalten wir

$$\bar{A} = \frac{8}{9\pi^2} \frac{N_0 e^2 \cdot \gamma}{\varepsilon \cdot m} \frac{1}{\nu^2} \cdot \frac{h\nu}{kT} \mathfrak{Si}\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) \cdot K_2\left(\frac{h\nu}{2kT}\right). \quad (9)$$

Dies ist die gesuchte Absorptionsformel, welche den Zusammenhang zwischen der klassischen und der FRÖHLICHschen Formel vermittelt.

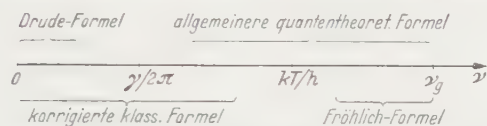


Fig. 2. Gültigkeitsbereiche der verschiedenen Absorptionsformeln.

Für die Grenzfälle $h\nu \ll kT$ bzw. $h\nu \gg kT$ ergeben sich daraus mit der Beziehung

$$K_2(x) \rightarrow \begin{cases} \frac{2}{x^2} & \text{für } |x| \ll 1 \\ \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x} & \text{für } x \gg 1 \end{cases}$$

wieder der klassische Ausdruck (6) bzw. die FRÖHLICHsche Absorptionsformel (3 b).

Zum Schluß geben wir eine Übersicht über die Gültigkeitsbereiche der verschiedenen Absorptionsformeln. Wir nehmen dabei an, es sei $\frac{\gamma}{2\pi} \ll \frac{kT}{h}$.

(für Elektronen in Ge ist $\frac{\gamma}{2\pi} = 0,72 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$; $\frac{kT}{h} = 4,6 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$).

Dann gelten (vgl. Fig. 2)

Die DRUDESche Formel (5) für $0 < \nu \ll \frac{\gamma}{2\pi}$.

Die korrigierte klassische Formel für $0 < \nu \ll \frac{kT}{h}$.

Die FRÖHLICHsche Formel für $\frac{kT}{h} \ll \nu < \nu_g$.

Die allgemeinere Formel (9) für $\frac{\gamma}{2\pi} \ll \nu < \nu_g$.

Dabei ist ν_g die Grenzfrequenz, bei der Sprünge in höhere Bänder auftreten.

Herrn Professor SAUTER danke ich für seine freundliche Unterstützung der Arbeit.

Köln, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Zur Theorie des elektrischen Widerstandes guter metallischer Leiter.

Von

CLAUS-ADOLF BUSSE und FRITZ SAUTER.

(Eingegangen am 14. August 1954.)

Die durch Unkenntnis von Matrixelementen oder dergleichen bedingte numerische Unbestimmtheit in den bisherigen quantenmechanischen Widerstandsformeln läßt sich dadurch vermeiden, daß man den elektrischen Widerstand mit anderen physikalischen Meßgrößen in Beziehung setzt. Eine solche Verknüpfung wird für die Alkalimetalle möglich durch die hier erlaubte Behandlung des schwingenden Ionengitters als elastisches Ionenkontinuum. Als Folge seiner Schwingungen entsteht ein durch die Gesamtheit der Leitungselektronen teilweise abgeschirmtes elektrisches Feld, an dem die einzelnen Leitungselektronen gestreut werden und so einen Widerstand erfahren. Der gesamte Widerstand erweist sich dann als verkehrt proportional zum Produkt aus Massendichte und Quadrat der Laufgeschwindigkeit von Kompressionswellen in diesen Materialien. Die numerische Übereinstimmung mit den Meßwerten sowohl für den Widerstand wie für dessen Druckabhängigkeit ist befriedigend. — Berechnet man darüber hinaus aus der Vorstellung, daß das erwähnte elektrische Feld als treibende Kraft für die elastischen Schwingungen des Ionenkontinuums anzusehen ist, die Laufgeschwindigkeit dieser Wellen, so kommt man ebenfalls zu recht brauchbaren Werten.

Es ist bekannt, daß die vorliegenden quantenmechanischen Berechnungen des elektrischen Widerstandes guter Leiter zwar die richtige Temperaturabhängigkeit liefern, daß sie aber in quantitativer Hinsicht keine recht brauchbaren Resultate geben¹. Denn alle bisherigen Widerstandsformeln enthalten irgendwelche praktisch nicht oder nur ziemlich ungenau berechenbare Größen wie etwa die Abschirmung des COULOMB-Feldes der einzelnen Gitterionen oder das mit den Elektronenfunktionen gebildete Matrixelement des Gitterpotentials oder dergleichen. Es ist daher wünschenswert eine Widerstandsformel zu finden, welche statt dieser Größen nur bekannte, leicht ermittelbare Materialkonstanten enthält. Daß dies in bestimmten Grenzfällen tatsächlich möglich ist, sollen die folgenden Ausführungen zeigen.

Den Ausgangspunkt dieser Betrachtungen bildet die Feststellung, daß im Fall guter Leiter die Struktur des Ionengitters ohne Einfluß auf den elektrischen Widerstand ist. Dieser wird zwar durch die Streuung der Leitungselektronen am Ionengitter bedingt; doch führen zu einer solchen Streuung bei guten Leitern nur Gitterbaufehler und thermische Gitterstörungen, d.h. die durch das Gitter hindurchlaufenden Wärmeschwingungen, nicht aber die ungestörte Gitterstruktur; denn wegen

¹ Vgl. z. B. BETHE, H.: Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. XXIV/2. 1933.

der Größe der kürzesten Wellenlänge der Leitungselektronen können hier LAUE-Interferenzen bzw. BRAGG-Reflexionen nicht auftreten. Daher kann man hier ja auch die Leitungselektronen statt mit den BLOCHSchen Funktionen in guter Näherung mit ebenen Wellen beschreiben.

Bei den hier betrachteten guten Leitern liegt es somit nahe, von der Gitterstruktur überhaupt abzusehen und statt mit einem thermisch gestörten Ionengitter mit einem Ionenkontinuum zu rechnen, in welchem Wärmeschwingungen laufen. Letzteres entspricht weitgehend der vereinfachten Behandlung des Gitters in der DEBYESchen Theorie der spezifischen Wärme von Festkörpern und ist hier in ähnlicher Weise wie dort zu rechtfertigen.

Es wird also angenommen, daß das Ionenkontinuum Wärmeschwingungen ausführt, die mit einer räumlich und zeitlich periodischen Änderung seiner Raumladungsdichte verbunden sind; und zwar genügt es hier, Longitudinalschwingungen zu betrachten, da Transversalwellen nicht zu einer Dichteänderung führen. Ferner wird angenommen, daß sich die Leitungselektronen in dem dadurch entstehenden elektrischen Feld nach den Gesetzen der THOMAS-FERMI-Statistik anordnen und dadurch die Raumladungsschwankungen des Ionenkontinuums teilweise kompensieren; die Elektronen werden hier also im Sinne der aus der Molekülphysik bekannten adiabatischen Näherung behandelt. Schließlich wird angenommen, daß das vom Ionenkontinuum und von der Gesamtheit der Leitungselektronen herrührende, im Rhythmus der Schallwellen schwingende elektrische Feld zu einer Streuung der einzelnen Leitungselektronen führt und damit den elektrischen Widerstand bedingt. Das vorstehend skizzierte Programm soll nun rechnerisch durchgeführt werden. Dazu genügt es, zunächst eine einzelne, das Metall durchlaufende Kompressionswelle zu betrachten. Die durch sie hervorgerufene Verschiebung \vec{s} eines ursprünglich am Ort \mathbf{r} liegenden Massenelementes wird dann gegeben durch

$$\vec{s} = \vec{s}_0 \cos ((\mathbf{q} \mathbf{r}) - \omega t - \varphi). \quad (1)$$

Dabei ist die Kreisfrequenz ω und der Ausbreitungsvektor \mathbf{q} mit der in dem hier betrachteten Modell naturgemäß isotropen und frequenzunabhängigen Schallgeschwindigkeit c durch die Beziehung

$$c = \omega/q$$

verknüpft. Außerdem ist

$$\vec{s}_0 \parallel \mathbf{q}.$$

Durch die Welle (1) wird die (mittlere) Ladungsdichte ϱ_0 des Ionenkontinuums geändert in

$$\varrho_I = \varrho_0 (1 - \operatorname{div} \vec{s}).$$

Diese Ladungsdichte ϱ_I führt zusammen mit der Ladungsdichte ϱ_E der Elektronen zu einem Potential Φ entsprechend der Beziehung

$$\Delta\Phi = -4\pi(\varrho_I + \varrho_E).$$

Dabei ist ϱ_E nach der THOMAS-FERMI-Statistik gegeben durch

$$\left. \begin{aligned} \varrho_E &= -\frac{8\pi e_0}{3} \left[\frac{2m(\xi + e_0\Phi)}{\hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} = -\varrho_0 \left(1 + \frac{e_0\Phi}{\xi} \right)^{\frac{3}{2}} \\ \text{mit} \quad \frac{\varrho_0}{e_0} &= n_0 = \frac{8\pi}{3} \left[\frac{2m\xi}{\hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Da man hier $e_0\Phi$ als klein gegen die FERMI-Grenzenergie ξ ansehen und daher ϱ_E nach dieser Größe entwickeln kann, erhält man für die Potentialgleichung in erster Näherung

$$\Delta\Phi = 4\pi\varrho_0 \left(\operatorname{div} \vec{s} + \frac{3}{2} \frac{e_0\Phi}{\xi} \right).$$

Setzt man hier zur Abkürzung

$$a_0^2 = \frac{\xi}{6\pi e_0 \varrho_0} = \frac{a_B}{4} \left(\frac{\pi}{3n_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{mit} \quad a_B = \frac{\hbar^2}{me_0^2}, \quad (3)$$

so kommt man wegen (1) zur Lösung

$$\Phi = \Phi_0 \sin((q \cdot r) - \omega t - \varphi) \quad \text{mit} \quad \Phi_0 = \frac{4\pi\varrho_0(q\vec{s}_0)}{q^2} \cdot \frac{a_0^2 q^2}{1 + a_0^2 q^2}. \quad (4)$$

Die Elektronen reduzieren somit durch ihr Mitschwingen das von den Schwankungen des Ionenkontinuums allein bedingte Feld (gegeben durch den Fall $a_0 \rightarrow \infty$) um den Faktor $a_0^2 q^2 / (1 + a_0^2 q^2)$. Diese abschirmende Wirkung nimmt zu mit anwachsender Elektronendichte n_0 und anwachsender Schallwellenlänge.

Das durch (4) gegebene Potentialfeld veranlaßt nun die einzelnen Leitungselektronen zu Quantensprüngen. Und zwar kann dadurch ein Elektron mit der anfänglichen Geschwindigkeit v_0 in einen Zustand mit der Endgeschwindigkeit v übergehen, sofern Energie- und Impulssatz in der Form

$$\frac{m}{2} v_0^2 \pm \hbar\omega = \frac{m}{2} v^2, \quad m v_0 \pm \hbar q = m v$$

erfüllt sind. Es sind dies Übergänge, die entweder als BRAGGSche Reflexionen der Elektronen an den mit der Schallwelle gekoppelten Potentialschwankungen angesehen werden können, oder aber als eine Art RAMAN-Effekt bei der Elektronenstreuung an diesem Potential unter Absorption bzw. Emission eines Schallquants¹. In beiden Fällen

¹ SAUTER, F.: Ann. Phys. (5) **42**, 110 (1942).

kommt man durch eine einfache quantenmechanische Betrachtung zu der Beziehung

$$w_{\pm}(\vartheta) = \frac{v V \Phi_0^2}{16\pi^2 \epsilon_0^2 a_B^2} \quad (5)$$

für die Wahrscheinlichkeit, daß das betrachtete Elektron an der Schallwelle pro Sekunde um den Streuwinkel ϑ in die Raumwinkleinheit gestreut wird. Der Streuwinkel ϑ ist dabei als Winkel zwischen den Richtungen von v_0 und v definiert und vermittelt q nach (4) in Φ_0 enthalten; für q gilt ja wegen $mv^2/2 \gg \hbar\omega$ in erster Näherung

$$\hbar q = m |v_0 - v| \approx 2mv \sin \vartheta/2. \quad (6)$$

Die Größe V bedeutet das (Periodizitäts-) Volumen des Metalls. Sie fällt aus der Formel (5) heraus, wenn man für das in Φ_0^2 enthaltene Quadrat der Schwingungsamplitude $\dot{\epsilon}_0$ die Gesamtenergie ε der Schallwelle ($=kT$ für hohe Temperaturen) einführt gemäß

$$V\mu_0 \dot{\epsilon}_0^2 \omega^2/2 = \varepsilon;$$

dabei bedeutet μ_0 die mittlere Massendichte des Ionenkontinuums, q_0/μ_0 daher die spezifische Ladung der einzelnen Ionen. Dann wird

$$w_{\pm}(\vartheta) = \frac{2v \varepsilon q_0^2}{\mu_0 c^2 \epsilon_0^2 a_B^2} \left(\frac{a_0^2}{1 + a_0^2 q^2} \right)^2. \quad (7)$$

Es ist bemerkenswert, daß man genau zu den gleichen Werten für die Streuwahrscheinlichkeiten kommt, wenn man im Sinn der HOUSTONschen Theorie die Streuung der Elektronenwellen an einem thermisch schwingenden Gitter untersucht, wobei die einzelnen Gitterionen hinsichtlich ihrer Streuwirkung durch ein abgeschirmtes COULOMB-Potential

$$\frac{e_I}{r} e^{-r/a_0}$$

mit $Ne_I = Vq_0$ und mit der durch (3) gegebenen Größe a_0 als Abschirmradius beschrieben werden. Formal erhält man also mit den obigen Überlegungen keine neuen Ergebnisse. In quantitativer Hinsicht aber ist als Fortschritt zu verzeichnen, daß nunmehr der (in vierter Potenz in das Resultat eingehende) Abschirmradius a_0 durch die Formel (3) unmittelbar angegeben werden kann, während man bisher auf Abschätzungen angewiesen war, bzw. umgekehrt a_0 aus den Meßwerten des Widerstandes bestimmte. Zahlenmäßig ergeben sich aus (3) für a_0 bei den Alkalimetallen, wenn man mit einem Leitungselektron pro Atom rechnet, die in der Tabelle 1 angegebenen Werte.

Es dürfte nicht unangebracht sein, die Äquivalenz der beiden Betrachtungsweisen unmittelbar aufzuzeigen. Man erkennt sie durch Berechnung des die Streuwahrscheinlichkeit wesentlich bestimmenden

Matrizelementes

$$U_{\mathbf{t}\mathbf{t}_0} = \int U(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{t}_0 - \mathbf{t}, \mathbf{r})} d\mathbf{r}$$

für die potentielle Energie U eines Elektrons in den beiden Fällen. Beim Ionenkontinuum gilt $U = -e_0 \Phi$ mit der durch (4) gegebenen Potentialfunktion Φ ; daher wird

$$U_{\mathbf{t}\mathbf{t}_0} = -\frac{e_0 \Phi_0 V}{2i} \{ \delta(\mathbf{t}_0 - \mathbf{t} + \mathbf{q}) e^{-i\omega t - i\varphi} - \delta(\mathbf{t}_0 - \mathbf{t} - \mathbf{q}) e^{+i\omega t + i\varphi} \},$$

wobei V das Integrationsvolumen bedeutet. Im Fall des Ionengitters hat man mit

$$U = -e_0 e_I \sum_j \frac{1}{\mathbf{r} - \mathbf{r}_j} e^{-\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, a_0}$$

zu rechnen, wobei

$$\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_j^0 + \mathbf{s}_0 \cos((\mathbf{q} \mathbf{r}_j^0) - \omega t - \varphi)$$

den Ortsvektor der einzelnen Gitterionen darstellt; zu summieren ist dabei über alle N Gitterpunkte. Dann wird

$$U_{\mathbf{t}\mathbf{t}_0} = -e_0 e_I \frac{4\pi}{\frac{1}{a_0^2} + (\mathbf{t}_0 - \mathbf{t})^2} \sum_j e^{i(\mathbf{t}_0 - \mathbf{t}, \mathbf{r}_j)}.$$

Die hier verbleibende Summe führt durch Entwicklung nach den Verschiebungen der einzelnen Gitterionen zu

$$\sum_j e^{i(\mathbf{t}_0 - \mathbf{t}, \mathbf{r}_j)} \{ 1 + i(\mathbf{t}_0 - \mathbf{t}, \mathbf{s}_0) \cos((\mathbf{q} \mathbf{r}_j^0) - \omega t - \varphi) + \dots \}.$$

Hier verschwindet der sonst für die LAUE-Interferenzen verantwortliche, erste Summenanteil, während der zweite bei der Summation über die N Gitterpunkte im wesentlichen auf eine Summe aus zwei δ -Funktionen mit den Argumenten $\mathbf{t}_0 - \mathbf{t} + \mathbf{q}$ bzw. $\mathbf{t}_0 - \mathbf{t} - \mathbf{q}$ führt. Daher wird, wenn man noch in den Faktoren von $U_{\mathbf{t}\mathbf{t}_0}$ die Differenz $\mathbf{t} - \mathbf{t}_0$ durch $\pm \mathbf{q}$ ersetzt,

$$U_{\mathbf{t}\mathbf{t}_0} = -\frac{2\pi N e_0 e_I}{i} \frac{(\mathbf{q} \mathbf{s}_0) a_0^2}{1 + a_0^2 q^2} \{ \delta(\mathbf{t}_0 - \mathbf{t} + \mathbf{q}) e^{-i\omega t - i\varphi} - \delta(\mathbf{t}_0 - \mathbf{t} - \mathbf{q}) e^{+i\omega t + i\varphi} \}.$$

Dies stimmt aber genau mit dem aus der Kontinuumsbehandlung folgenden Wert für $U_{\mathbf{t}\mathbf{t}_0}$ überein, wenn man Φ_0 nach (4) einsetzt und $N e_I = V \rho_0$ berücksichtigt.

Um nun zum Problem der Widerstandsbestimmung zurückzukehren, sei zunächst festgestellt, daß für die in (7) eingeführte Schwingungsenergie ε der Schallwellen $\varepsilon = \hbar \omega \bar{n}$ bzw. $\varepsilon = \hbar \omega (\bar{n} + 1)$ mit $\bar{n} = 1/(e^{\hbar \omega / kT} - 1)$ zu setzen ist, je nachdem ob es sich um die Absorption (w_+) oder um die Emission (w_-) eines Schallquants handelt¹. Man kommt dann in

¹ SAUTER, F.: Ann. Phys. (5) **42**, 110 (1942).

üblicher Weise zu der BLOCHSchen Integralgleichung für die mittlere Stoßzeit der Elektronen und damit für den elektrischen Widerstand¹. Für hohe Temperaturen, auf die sich die folgenden Betrachtungen ausschließlich beziehen, wird ε in beiden Fällen $\approx kT$, und man kommt mit (6) zu einer gesamten Streuwahrscheinlichkeit

$$\kappa(\vartheta) = \kappa_0(\vartheta) + \kappa_1(\vartheta) = \frac{4\pi e_0^2 \hbar^2 \Gamma}{\mu_0 c^2 e_0^2 a_B^2} \left(1 + \left(\frac{a_0^2}{\hbar} \sin \frac{\vartheta}{2} \right)^2 \right).$$

Da der spezifische Widerstand R durch

$$R = \frac{m}{n_0 e_0^2 \tau} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\tau} = \int (1 - \cos \vartheta) w(\vartheta) d\Omega$$

gegeben ist, findet man durch einfache Integration nach kurzer Umformung

$$R = \frac{2m\hbar l}{3\pi\mu_0 c^2 \hbar a_B} \left\{ \ln(1 + \kappa) - \frac{\kappa}{1 + \kappa} \right\}. \quad (8)$$

Dabei ist

$$\kappa = \left(\frac{2mva_0}{\hbar} \right)^2 = \left(\frac{\pi}{2} \frac{a_B}{a_0} \right)^2 = \pi^2 a_B \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (9)$$

wenn man über alle Streuwinkel $0 \leq \vartheta \leq \pi$ integriert. Würde man im Sinn der DEBYESchen Behandlung in der Theorie der spezifischen Wärmen mit einer durch die charakteristische Temperatur gegebenen maximalen Gitterfrequenz rechnen, so hätte man hier etwa

$$\kappa = a_0^2 q_{\max}^2 \quad \text{mit} \quad q_{\max} \approx k\Theta/\hbar c$$

zu setzen; doch wäre dieser Ansatz im Sinn des hier behandelten Kontinuumsmodells inkonsequent, so daß im folgenden die Widerstandsformel (8) mit dem durch (9) gegebenen κ -Wert benutzt werden soll.

In diese Formel gehen außer universellen Naturkonstanten, der Temperatur und der Dichte der Leitungselektronen n_0 nur die Massendichte des Materials μ_0 und die Geschwindigkeit von Kompressionswellen in diesem Material c ein, und zwar in der Verbindung $\mu_0 c^2$. Für Alkalien ist es naheliegend, mit einem freien Elektron pro Atom zu rechnen. Meßwerte der Schallgeschwindigkeit in polykristallinen Alkalien standen nicht zur Verfügung, so daß c aus der kubischen Kompressibilität χ und dem Torsionsmodul G nach der Formel

$$\mu_0 c^2 = \frac{1}{\chi} + \frac{4}{3} G \quad (10)$$

berechnet wurde. χ ist einschließlich der Druckabhängigkeit $\frac{1}{\chi} \frac{d\chi}{dp}$ für alle Alkalien aus Messungen von BRIDGMAN bekannt, G dagegen nur

¹ Vgl. z. B. BETHE, H.: Handbuch der Physik, 2. Aufl., XXIV/2. 1933. Zur Behandlung des elektrischen Widerstandes bei tiefen Temperaturen siehe BUSSE, C.-A.: Kölner Diss. 1954.

für Na und K¹. Die $G\chi$ -Werte für Rb und Cs wurden hieraus extrapoliert, wobei der Gang von $G\chi$ in anderen Gruppen des periodischen Systems zugrunde gelegt wurde. Der hierbei gemachte Fehler dürfte kaum wesentlich sein, da $4G\chi/3$ selbst nur einige Zehntel beträgt. Ebenso dürfte es keinen großen Fehler bedeuten, wenn man von der Druckabhängigkeit von G neben der von χ absieht.

Mit diesen Werten, sowie den übrigen Materialkonstanten ergibt sich für die Alkalien (ohne Lithium) bei 0° C die Tabelle 1.

Tabelle 1.

	n_0 in 10^{22} cm^{-3}	a_0 in Å	κ	χ in $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ dyn}^{-1}$	$\frac{4}{3} G\chi$	$\frac{1}{\chi} \frac{d\chi}{dp}$ in $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ kp}^{-1}$
Na	2,62	0,67	1,53	0,163	0,40	— 57
K	1,33	0,75	1,225	0,363	0,32	— 125
Rb	1,1	0,78	1,145	0,530	(0,24)	— 140
Cs	0,85	0,81	1,05	0,713	(0,16)	— 300

Damit findet man für den Widerstand R bzw. seine relative Druckabhängigkeit die Werte der Tabelle 2.

Tabelle 2.

	R in $\Omega \text{ cm}$		$\frac{1}{R} \frac{dR}{dp}$ in $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ kp}^{-1}$	
	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen
Na	4,4	4,3	51	71
K	8,0	6,4	111	187
Rb	11,5	11	118	196
Cs	14,8	19	270	213

Wie der Vergleich mit den Meßwerten zeigt, ist die Übereinstimmung in R als recht gut zu bezeichnen und in $\frac{1}{R} \frac{dR}{dp}$ immerhin noch bemerkenswert.

Durch die gleiche Rechnung für die Metalle der ersten Nebengruppe (Cu, Ag, Au) ergeben sich etwa um den Faktor 2 bis 4 zu kleine Widerstände. Noch größere Diskrepanzen findet man bei den übrigen Metallen. Offenbar ist bei ihnen die Idealisierung des Problems durch das Rechnen mit freien Leitungselektronen nicht mehr zulässig, da sich bei diesen Metallen der hier zunächst vernachlässigte Gitteraufbau der Kristalle in Form von BRAGGSchen Reflexionen bzw. von erlaubten und verbotenen Energiebändern auswirkt. Daß diese Effekte bei den Alkalien keine

¹ Zahlenwerte aus I. D'ANS und E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker.

wesentliche Rolle spielen, liegt zum Teil an der speziellen Gitterstruktur dieser Metalle, im wesentlichen aber an ihrer niedrigen Ionisierungsspannung.

Wie brauchbar die hier vorgetragene vereinfachte Behandlungsmethode auch zur Ermittlung anderer Materialeigenschaften der Alkalien sein kann, möge die folgende Berechnung der Geschwindigkeit von Longitudinalwellen in diesen Metallen zeigen. Dieser Berechnung liegt die Annahme zugrunde, daß die Schwingungen des Ionenkontinuums, beschrieben etwa durch die ebene Welle (1), rückgekoppelt durch das von dieser Welle erzeugte Potential Φ nach (4), bzw. durch die auf das Volumelement δV wirkende elektrische Kraft $-\varrho_0 \delta V \text{ grad } \Phi$ bedingt werden. Dann kommt man zur Gleichung

$$\mu_0 \delta V \frac{\partial^2 \bar{s}}{\partial t^2} = -\varrho_0 \delta V \text{ grad } \Phi,$$

bzw. durch Einsetzen von (1) und (4) für Longitudinalwellen zur Beziehung

$$\omega^2 = \frac{4\pi \varrho_0^2}{\mu_0} \frac{a_0^2 q^2}{1 + a_0^2 q^2}.$$

Sie führt bei extrem kurzen Wellen ($a_0 q \gg 1$) zu einer konstanten Schwingungsfrequenz $\omega = \sqrt{4\pi \varrho_0^2 / \mu_0}$. Für längere Wellen wird ω abhängig von der Schallwellenlänge λ und führt im Fall $a_0 q \ll 1$, d. h. für $\lambda \gg 5 \text{ \AA}$ zu einer konstanten Schallgeschwindigkeit

$$c = \frac{\omega}{q} = \sqrt{\frac{4\pi \varrho_0^2 a_0^2}{\mu_0}}. \quad (11)$$

Der Vergleich mit den aus (10) bestimmten Werten, berechnet auch hier unter der Annahme eines freien Elektrons pro Gitterion (vgl. Tabelle 3), zeigt eine bemerkenswerte Übereinstimmung.

Köln, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Tabelle 3.

	c in 10^5 cm sec^{-1}	
	berechnet nach (11)	bestimmt nach (10)
Na	3,04	2,98
K	1,84	2,06
Rb	1,18	1,23
Cs	0,86	0,92

Das Elektronenkontinuum in der Säule des Hochstromkohlebogens und in anderen Bögen.

Von

H. MAECKER und T. PETERS.

Mit 12 Figuren im Text.

(Eingegangen am 19. Juni 1954.)

Aus der KRAMERSSchen Theorie ergibt sich für die kontinuierliche Strahlung eines Plasmas ein frequenzunabhängiger Verlauf bis zu einer Grenzfrequenz ν_g , die dem Termabstand von der wahren Ionisierungsgrenze bis zu dem Term entspricht, bis zu welchem die Folge der Terme als hinreichend dicht angesehen werden kann. Von dieser Grenze aus fällt die Kontinuumsintensität nach größeren Frequenzen hin mit $\exp(-h\nu/kT)$ ab. Dieser Abfall wird im Spektrum der Hochstrombogensäule nach eigenen Messungen und im Ar-, Kr-, Xe- und Hg-Bogen auf Grund anderer Messungen nachgewiesen. Beim Vergleich zwischen Theorie und Messung des Kontinuums stimmt die Absolutintensität einigermaßen (bis auf etwa Faktor 2) überein, dagegen ist die Forderung der Frequenzunabhängigkeit nicht immer voll erfüllt. Der Verlauf des Kontinuums in der Umgebung der Grenzfrequenz (ohne Rücksicht auf die Absolutwerte) läßt sich mehr oder weniger gut durch eine KIRCHHOFF-PLANCK-Funktion approximieren. Die so bestimmte Farbtemperatur liegt wesentlich unter der wahren Temperatur der Entladung. Man darf daher derartige Lichtquellen nicht als Graustrahler bezeichnen. Wegen der Abhängigkeit der Kontinuumsintensität von N_e^2 ergibt eine Absolutmessung des Kontinuums die Elektronenkonzentration N_e und über die SAHA-Gleichung recht genau die wahre Temperatur.

I. Problemstellung.

Die kontinuierliche Emission bei Begegnung eines Elektrons mit einem positiven Ion der Ladung $+Ze$ ist zuerst korrespondenzmäßig von H. A. KRAMERS [1] berechnet worden. Seine Formeln, die durch eine verfeinerte quantenmechanische Theorie im wesentlichen bestätigt wurden, sind von A. S. EDDINGTON [2] und E. A. MILNE [3] auf Probleme des Sterninneren und der Sternatmosphären angewandt worden. Später hat W. FINKELNBURG [4] das Kontinuum in stromstarken Gasentladungen ebenfalls als Elektronenbrems- und Rekombinationsstrahlung gedeutet. Schließlich hat A. UNSÖLD [5] die Frequenzunabhängigkeit der Kontinua in derartigen Entladungen nachgewiesen. Diese Aussage gilt allerdings nur in einem begrenzten Spektralbereich, was nicht immer klar erkannt worden ist, obwohl bereits W. FINKELNBURG und O. TH. HAHN [6] darauf hingewiesen haben. Um die Voraussetzungen dieser Theorie und die daraus folgenden Gültigkeitsgrenzen nochmals zu unterstreichen, soll hier zunächst eine ganz kurze Ableitung der Theorie gebracht werden. Der anschließende Vergleich dieser Berechnungen mit

eigenen Messungen am Hochstromkohlebogen und solcher anderer Autoren an Ar-, Hg-, Kr- und Xe-Bögen wird dann zeigen, inwieweit Theorie und Experiment in Einklang stehen.

II. Theoretische Berechnung des Kontinuumsverlaufs.

Nach der KRAMERSSchen Theorie beträgt der kontinuierliche Absorptionskoeffizient, bezogen auf ein Ion der Ladung $+Ze$ und ein absorbierendes Elektron der Geschwindigkeit v pro cm^3

$$\alpha = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{Z^2 e^6}{hc m^2 v} \cdot \frac{1}{v^3} \quad (1)$$

Der Absorptionskoeffizient hängt also sowohl von der Geschwindigkeit v des absorbierenden Elektrons, als auch von der Frequenz ν des einstrahlenden Lichtes ab. Für N_i Ionen pro cm^3 und N_e Elektronen im Geschwindigkeitsintervall Δv gilt dann mit der MAXWELL-Verteilung

$$\alpha = \frac{16\pi^2}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{e^6 Z^2}{ch(2\pi m)^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{N_e N_i}{(kT)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{1}{v^3} \cdot e^{-u} \Delta u, \quad (2)$$

wobei $mv^2/2kT = u$ gesetzt worden ist.

Um den Beitrag aller Elektronen zur frei-frei-Absorption bei der Frequenz ν zu erhalten, müssen wir über den gesamten (positiven) Energiebereich integrieren.

Der Absorptionskoeffizient pro cm wird dann

$$\kappa_\nu = \left. \begin{aligned} & \frac{16\pi^2}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{e^6 Z^2}{ch(2\pi m)^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{N_e N_i}{(kT)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{1}{v^3} \int_0^\infty e^{-u} du \\ & \frac{16\pi^2}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{e^6 Z^2}{ch(2\pi m)^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{N_e N_i}{(kT)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{1}{v^3} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Mit Hilfe des KIRCHHOFFSchen Satzes gelangt man vom Absorptions- zum Emissionskoeffizienten, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß der Anteil der erzwungenen Emission bei Annahme kleiner Strahlungsdichte durch den Faktor $(1 - e^{-h\nu/kT})$ ausgeschaltet werden muß:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_\nu &= \kappa'_\nu B_\nu = \kappa_\nu (1 - e^{-h\nu/kT}) B_\nu = \frac{32\pi^2}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{e^6 Z^2}{c^3 (2\pi m)^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{N_e N_i}{(kT)^{\frac{1}{2}}} \cdot e^{-h\nu/kT} \\ &= 6,36 \cdot 10^{-47} Z^2 \cdot \frac{N_e N_i}{(kT)^{\frac{1}{2}}} \cdot e^{-h\nu/kT} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

(frei-frei-Strahlung).

(n = Hauptquantenzahl; E_i = Ionisierungsenergie; E_n = Anregungsenergie; E_{iH} = Ionisierungsenergie des Wasserstoffs) bestimmten, und Z^2 liegen sollte.

Zur Berechnung des entsprechenden *Emissionskoeffizienten* bedienen wir uns wieder des KIRCHHOFFSchen Satzes nach Gl. (4). Für $\nu_p \ll \nu \leq \nu_g$ ergibt sich demnach die frequenzunabhängige Form

$$\epsilon_{\nu} = \left. \begin{aligned} & \frac{32\pi^2}{3} \cdot \frac{e^6 (\bar{Z} + s)^2}{c^3 (2\pi m)^3} \cdot \frac{N_e N_i}{(kT)^{\frac{1}{2}}} = 6,36 \cdot 10^{-47} \cdot \frac{N_e N_i}{(\bar{Z} + s)^2} \cdot \frac{1}{(kT)^{\frac{1}{2}}} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

(Gesamtkontinuum vor der Grenzfrequenz).

Da unterhalb von $h\nu_g$ zunächst keine Terme mehr folgen, bleibt die untere Grenze des Integrals in Gl. (3) fest auf $-u_g$, so daß der Absorptionskoeffizient allein mit $1/\nu^3 \log \epsilon_{\nu}$ abfällt, während die e -Funktion in Gl. (5) den festen Exponenten $h\nu_g/kT$ erhält. Der zugehörige Emissionskoeffizient fällt dann für Frequenzen $> \nu_g$ wie $\exp(-h\nu/kT)$ ab (Fig. 2), wie eine einfache Rechnung mit dem KIRCHHOFFSchen Satz zeigt:

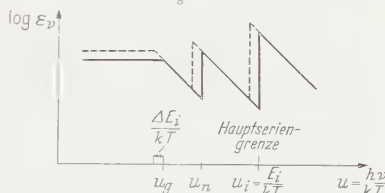


Fig. 2. Verlauf des Gesamtkontinuums mit der Frequenz ohne Berücksichtigung von $(\bar{Z} + s)^2$ (schematisch).

$$\epsilon_{\nu} = \left. \begin{aligned} & \frac{32\pi^2}{3} \cdot \frac{e^6 (\bar{Z} + s)^2}{c^3 (2\pi m)^3} \cdot \frac{N_e N_i}{(kT)^{\frac{1}{2}}} \cdot e^{h \cdot kT \cdot (\nu_g - \nu)} \end{aligned} \right\} \quad (7a)$$

(Gesamtkontinuum hinter der Grenzfrequenz).

Beim Fortschreiten nach höheren Frequenzen hin treten die Grenzkontinua der isoliert liegenden Terme additiv hinzu, der Abfall des Absorptionskoeffizienten mit $1/\nu^3$ bleibt aber nach jeder Kante erhalten. Das gleiche gilt für den Abfall des Emissionskoeffizienten mit $\exp(-h\nu/kT)$.

Es ist zu beachten, daß die Ionisierungsgrenze auf Grund der von den Ladungsträgern erzeugten Mikrofelder im Plasma und der daraus resultierenden Verbreiterung der obersten Terme um einen Betrag ΔE_i herabgesetzt wird. Die ausgezeichneten Energiewerte $h\nu_g, h\nu_n, \dots$ im Termschema sind demnach von dieser effektiven Ionisierungsgrenze ($E_i - \Delta E_i$) ab zu rechnen. In Fig. 2 ist dieser Effekt des Übergreifens der Seriengrenzkontinua zu kleineren Frequenzen durch die gestrichelten Linien angedeutet. Da die Abszisse in u -Einheiten angegeben ist, werden die Kanten gerade um $\Delta E_i/kT$ vorgezogen. Schreiben wir Gl. (7) mittels der SAHA-Gleichung um, so folgt:

$$\epsilon_{\nu} = \left. \begin{aligned} & \frac{64\pi^2}{3} \cdot \frac{e^6 (\bar{Z} + s)^2}{h^3 c^3} \cdot \frac{U_1}{U_0} N_0 kT \cdot e^{-(E_i - \Delta E_i)/kT} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

(U_1 bzw. U_0 = Zustandssumme des Ions bzw. des Atoms).

Ersetzt man den Partialdruck der Neutralteilchen $N_0 k T$ näherungsweise durch den Gesamtgasdruck p , so gilt der daraus entstehende Ausdruck nur für ein schwach ionisiertes Gas, eine Einschränkung, die gelegentlich in der Literatur nicht beachtet worden ist.

Zusammenfassend soll noch einmal hervorgehoben werden, daß die Frequenzunabhängigkeit des Emissionskoeffizienten nur bis zu einer aus dem Termschema des betreffenden Elements zu entnehmenden Grenzfrequenz ν_g gilt. Diese Frequenz ist so zu wählen, daß die Termenfolge zwischen der Ionisierungsgrenze und der Energie $h\nu_g$ als hinreichend dicht angesehen werden kann. Nach höheren Frequenzen hin fällt dann $\varepsilon_\nu \sim$

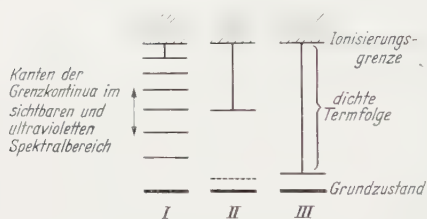


Fig. 3. Einteilung der Termschemata in drei Typen.

$\exp(-h\nu/kT)$ (bzw. $\kappa_\nu \sim 1/\nu^3$) ab, bis sich ein neues Rekombinationskontinuum überlagert usw.

Nach Gl. (7) ist die Intensität des Kontinuums um so größer, je höher die Ladungsträgerkonzentration ist, oder, was nach der SAHA-Gleichung und nach Gl. (8)

dasselbe ist, je höher die Temperatur und je kleiner die Ionisierungsspannung des Plasmas ist. Da außerdem $(Z+s)^2$ schwach mit der Ordnungszahl steigt, werden schwerere Elemente auch ein stärkeres Kontinuum zeigen.

Betrachtet man nun die verschiedenen Atomarten hinsichtlich der Strahlungseigenschaften im sichtbaren und ultravioletten Bereich, dann kann man grob schematisch eine Einteilung in drei Gruppen vornehmen (Fig. 3). Zur ersten Gruppe sollen diejenigen Elemente zählen, die eine ziemlich aufgelockerte Termfolge besitzen, bei denen eine frequenzunabhängige Emission also nur im Ultraroten zu erwarten ist, während im übrigen Spektralbereich ein ziemlich zerklüftetes Gebirge von übereinandergelagerten Einzelkontinua erscheint. Hierzu gehören H, He, die Gruppen I, II (z. B. Hg) und ein Teil der III. Gruppe des periodischen Systems. Bei dem zweiten Typ von Elementen folgt auf eine praktisch dichte Termfolge, die weit ins „Sichtbare“ hineinragt, kein weiterer Anregungszustand mehr bis zum Grundterm. Auf eine konstante Emission vom fernen Ultrarot bis etwa 4000 \AA folgt also der beschriebene Abfall bis zur Hauptseriengrenzfrequenz. Diese Gruppe umfaßt im wesentlichen die Edelgase außer He, die Halogene, dann aber auch schon die jeweils vor den Halogenen stehenden Elemente bis zur IV. Gruppe (z. B. C), bei denen im Gegensatz zu den Edelgasen und Halogenen allerdings noch einige Anregungszustände in der Nähe des Grundzustandes liegen, die den Charakter der Strahlung im interessierenden Spektralbereich aber nicht ändern.

Schließlich wollen wir in einer III. Gruppe alle diejenigen Atomarten zusammenfassen, die sich durch eine hohe Multiplizität der Terme auszeichnen. Die Termfolge ist hierbei bis in die Nähe des Grundzustandes als dicht zu betrachten, so daß die Frequenzunabhängigkeit der kontinuierlichen Emission durch das gesamte Spektrum hindurch fast bis zur Hauptseriengrenzfrequenz gelten sollte. Hierhergehören die Elemente der Gruppen IIIa bis VIIa und die sonstigen Übergangselemente (Eisen- und Platinmetalle).

III. Das Kontinuum in der Säule des Hochstromkohlebogens.

Zur Prüfung dieser Theorie soll das Kontinuum des Kerns in der Säule des Hochstromkohlebogens das erste Objekt der Untersuchung sein. Der Hochstromkohlebogen zeichnet sich bekanntlich [7] dadurch aus, daß er außer einer äußeren gelben CaO-Aureole und einer inneren violetten CN-Aureole einen hellweißen Kern besitzt, dessen Spektrum neben einigen hochangeregten Linien ein kräftiges Kontinuum zeigt. Daß der Kern räumlich so scharf begrenzt erscheint, wie es z. B. in Fig. 1 von [7] zu erkennen ist, liegt nicht so sehr an

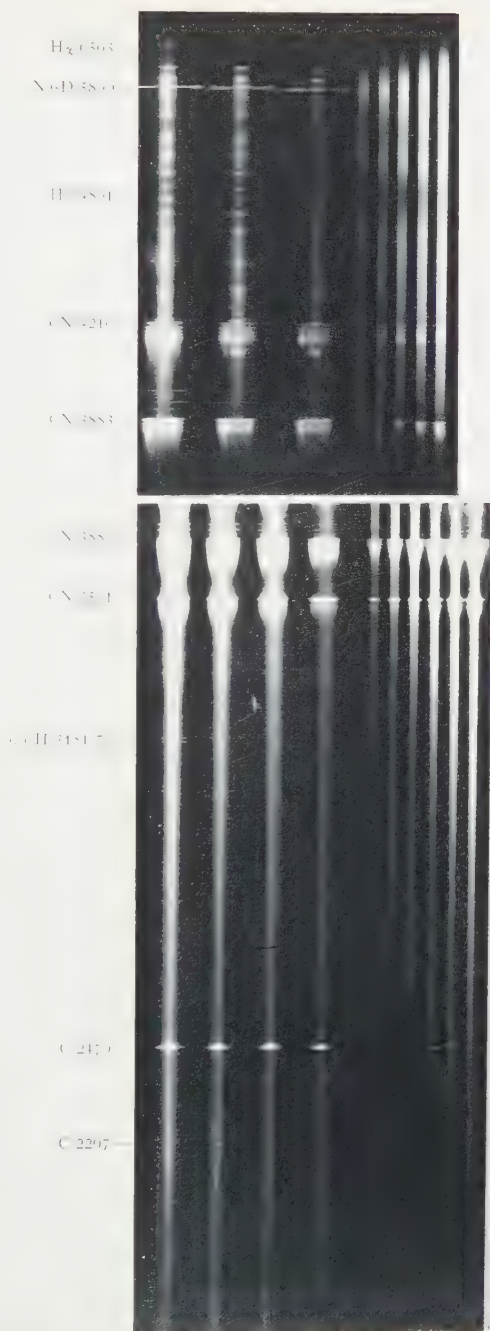


Fig. 4. Querspektren von der Säule des 200 Amp-Kohlebogens 1,4 cm über der Kathode (linke Spektren). Strahlungsnormale (rechte Spektren).

einem besonders steilen Temperaturanstieg am Rande des Kerns, sondern an dem steilen Intensitätsanstieg mit der Temperatur gemäß Gl. (8). Das Kontrastempfinden des Auges tut ein übriges. Die größere Helligkeit des Kontinuums gegenüber den anderen Aureolen ist in der Tatsache des Kontinuums an sich begründet, weil es im Spektrum einen viel größeren Bedeckungsgrad hat als die Linien oder Banden der Aureolen.

In [7] ist die radiale Temperaturverteilung im Hochstromkohlebogen von 200 Amp in einem Querschnitt 1,4 cm über der Kathode bestimmt

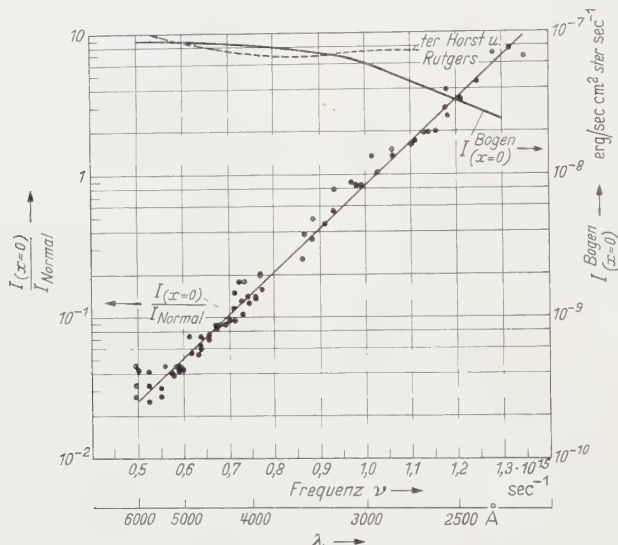


Fig. 5. Intensitätsverhältnis vom Bogenkontinuum $I_{\text{Bogen}}^{\text{Bogen}}$ in der Bogenmitte ($x=0$) zum Strahlungsnormale I_{Normal} als Funktion der Frequenz. Daraus die Absolutintensität $I_{\text{Bogen}}^{\text{Bogen}}(x=0)$ und entsprechende Messungen (relativ) von TER HORST und RUTGERS [10].

worden. Für die vorliegende Abhandlung wurde nun auch die absolute Intensität des Kontinuums gemessen, indem mit einem Glas- bzw. Quarzspektrographen (1 Prisma) Queraufnahmen von dem gewählten Querschnitt gemacht und mit demselben Strahlengang Eichaufnahmen vom Krater der Kohlebogenanode nach MCPHERSON [8] und EULER [9] als Normalstrahler genommen wurden. Intensitätsunterschiede sind mit rotierenden Sektoren meßbar überbrückt. Die Belichtungszeit betrug für alle Einzelaufnahmen 1 sec. Eine so gewonnene Aufnahme zeigt Fig. 4. Zur Auswertung wurden alle Spektren der Länge nach in der Mitte photometriert und zunächst diejenigen Stellen herausgesucht, die gleiche Schwärzung im Kontinuum des Hochstromkohlebogens und des Normalstrahlers zeigten. Demgemäß erübrigt sich für diese Punkte die Benutzung einer Schwärzungskurve. Das Verhältnis der Abschwächungs-

faktoren für die verglichenen Spektren ist dann zugleich das reziproke Intensitätsverhältnis zwischen dem Bogenkontinuum und dem Normalpektrum bei der Frequenz ν , bei der die Gleichheit der Schwärzung festgestellt ist. Dieses Verhältnis $\frac{I_{(x=0)}^{\text{Bogen}}}{I_{\text{Normal}}}$ ($x=0$ ist Mitte des Bogens, von außen gesehen) ist in Fig. 5 als Funktion der Frequenz graphisch dargestellt. Außerdem sind eine große Zahl von Zwischenwerten, die durch Interpolation gewonnen sind, mit eingetragen. Multipliziert man diese Meßwerte mit der absoluten Intensität des Normalstrahlers (im Frequenzmaß), dann ergibt sich die absolute Intensität des Kontinuums in denselben Einheiten wie beim Normal, und zwar für die aus der Mitte des Bogens *austretende* Strahlung, die natürlich noch von Schichten verschiedener Temperatur vor und hinter der Bogenachse stammt. Ähnliche Messungen sind von TER HORST und RUTGERS [10] am parallel zur Achse angeblasenen Hochstromkohlebogen mit Wechselstrom gemacht worden. In ihrem relativen Verlauf decken sich beide Messungen von 6000 bis 3300 Å recht gut; von der Aufgabelung im UV wird noch die Rede sein.

Wäre nun der Bogen ein homogen erfüllter Kanal, dann brauchte man die Intensität nur durch dessen Durchmesser zu dividieren, um den Emissionskoeffizienten ϵ_ν in $\text{erg sec} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{sterad} \Delta \nu$, also die je cm^3 , Raumwinkel- und Frequenzeinheit ausgestrahlte Leistung zu erhalten. Tatsächlich liegt aber eine radiale Intensitätsverteilung vor, so daß die in der Mitte des Bogens ($x=0$) *beobachtete* Strahlung aus sehr verschiedenartigen Schichten stammt. Ordnen wir jeder Schicht dr den Emissionskoeffizienten $\epsilon_\nu(r)$ zu, dann ist die in der Bogenmitte beobachtete Intensität (s. [7], Fig. 3 und Gl. (1))¹

$$I(x=0) = 2 \int_0^{\tilde{r}} \epsilon_\nu(r) dr. \quad (9)$$

Da wir uns nur für die ausgestrahlte Leistung in der *Bogenachse* interessieren, definieren wir einen effektiven Bogenradius \tilde{d} so, daß der Emissionskoeffizient in der Achse $\epsilon_\nu(r=0)$ multipliziert mit dem effektiven Durchmesser \tilde{d} die *beobachtete* Intensität in der Bogenmitte $I(x=0)$ ergibt:

$$I(x=0) = 2 \int_0^{\tilde{r}} \epsilon_\nu(r) dr = \tilde{d} \cdot \epsilon_\nu(r=0), \quad (10)$$

woraus folgt

$$\tilde{d} = \frac{I(x=0)}{\epsilon_\nu(r=0)}. \quad (11)$$

Zur Ermittlung dieses Verhältnisses, bei dem es auf die Wahl der Intensitätseinheiten naturgemäß nicht ankommt, wird das aufgenommene

¹ Druckfehler in [7]: In Gl. (1) ist der Faktor x vor der Wurzel $\sqrt{r^2 - x^2}$ im Nenner zu beseitigen.

Bogenkontinuum an vielen Stellen quer photometriert, auf relative Intensität umgezeichnet und aus der ABELSchen Integralgleichung (siehe [7], Gl. (4)) der Emissionskoeffizient berechnet. Das Verhältnis der beobachteten Intensität in der Bogenmitte $I(x=0)$ zu dem berechneten Emissionskoeffizienten in der Achse $\epsilon_v(r=0)$ ist dann der effektive Bogendurchmesser \bar{d} . Dieses Verfahren ist in Fig. 6 für einen Fall erläutert. Es führt zu einem Gang der effektiven Bogendicke mit der Frequenz, wie er in Fig. 7 gezeichnet ist. Man kann nun den Bogen als homogen erfüllten Kanal mit dem Durchmesser \bar{d} auffassen. Dividiert man die absoluten Intensitäten des Kontinuums in Fig. 5 durch \bar{d} , so erhält

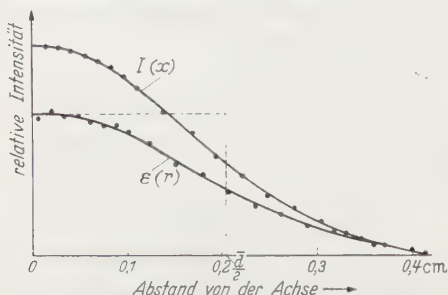


Fig. 6. Umrechnung der beobachteten Querverteilung $I(x)$ auf die radiale Verteilung $\epsilon(r)$ und Bestimmung des effektiven Bogendurchmessers \bar{d} .

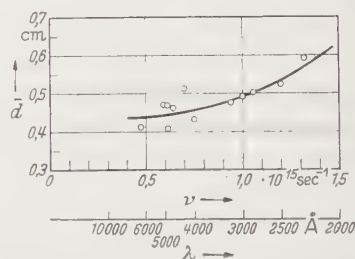


Fig. 7. Effektiver Bogendurchmesser \bar{d} für das Kontinuum als Funktion der Frequenz.

man nach Gl. (11) den absoluten kontinuierlichen Emissionskoeffizienten ϵ_v in der Achse des Bogens. Diese Methode ist völlig streng und auch davon unabhängig, ob sich um den Kern des Bogens noch eine Hülle, die ein Molekülkontinuum abstrahlt, befindet. Die so umgerechneten Meßpunkte sind in Fig. 8 eingezeichnet.

Bisher wurde kein Gebrauch von der gemessenen Temperatur und Elektronendichte gemacht. Erst beim Vergleich mit dem theoretischen Verlauf benötigen wir die in [7] gemachten Angaben für die Bogenachse $N_e = 7,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $T = 10900 \text{ }^\circ\text{K}$. Damit können wir zunächst nach Gl. (7) den Emissionskoeffizienten im frequenzunabhängigen Spektralbereich zu $2,5 \cdot 10^7 \text{ c.g.s.}$ berechnen unter Vernachlässigung des Faktors $(Z+s)^2$. Zur Bestimmung der Grenzfrequenz ν_g , bis zu der dieser konstante Wert gilt, erinnern wir uns der in [7] gemachten Beobachtung, daß am Plasma 30% C, 55% N und 15% O beteiligt sind. Der Beitrag dieser Komponenten zum Kontinuum richtet sich außerdem noch nach der Ionisierungsspannung. Dementsprechend geben wir mit einer gewissen Willkür dem C mit $E_i = 11,28 \text{ eV}$ ein Gewicht von 60%, dem N mit $E_i = 14,45 \text{ eV}$ ein solches von 20% und dem O mit $E_i = 13,57 \text{ eV}$ ebenfalls 20%. Nach diesen Gewichten teilen wir das oben berechnete ϵ_v auf, führen die horizontalen Geraden bis zur jeweiligen

Grenzfrequenz und lassen dann ϵ_v gemäß Gl. (7a) mit $\exp(-h\nu/kT)$ abfallen. Die Grenzfrequenzen der drei Elemente entnehmen wir den Termschemen (Fig. 9) unter Berücksichtigung der Erniedrigung der Ionisierungsspannung von 0,33 eV. Danach gilt für C: $\nu_g = 0,84 \cdot 10^{15}$; für N: $\nu_g = 0,95 \cdot 10^{15}$; und für O: $\nu_g = 1,007 \cdot 10^{15}$. Die Summe der Einzelkontinua ergibt dann den theoretisch zu erwartenden Verlauf

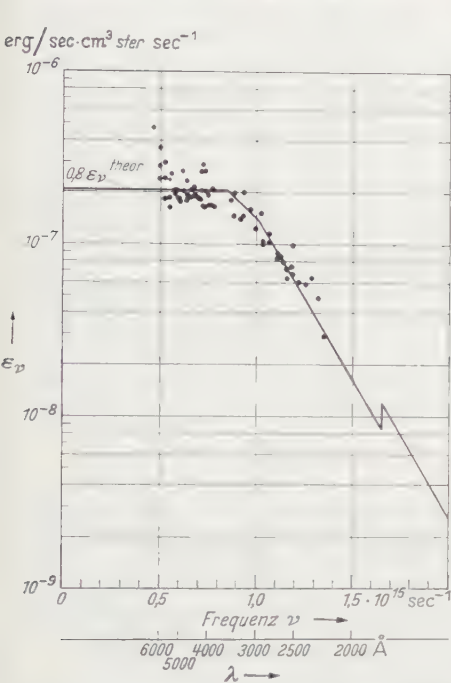


Fig. 8.

Fig. 8. Emissionskoeffizient in der Achse des 200 Amp-Kohlebogens (Punkte). Theoretische Kurve, um 20% herabgesetzt (ausgezogen). Beides als Funktion der Frequenz.

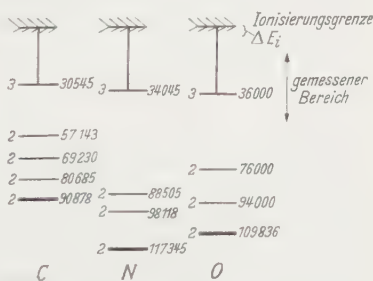


Fig. 9.

Fig. 9. Termschemata der Elemente C, N und O.

Grenzfrequenz sollte theoretisch das Kontinuum ohne Berücksichtigung von $(Z+s)^2$ konstant sein. Diese Forderung wird von den Meßpunkten innerhalb der Meßgenauigkeit ganz gut erfüllt, wenn man von den einzelnen Ausreißern im Roten absieht. Die kleine Abweichung im Absolutbetrag um 20% überschreitet weder den Genauigkeitsbereich der Theorie, noch den der Messung (10% Fehler im N_e -Wert geben 20% Fehler in der berechneten Intensität).

Ein Wort möge noch über die Breite des Bogens, gesehen im Lichte des Kontinuums, gesagt werden. Für Frequenzen vor der Grenzfrequenz sollte nach Gl. (7)

$$\frac{\epsilon(r)}{\epsilon_{\max}} = \frac{N_e^2(r) \sqrt{T_{\max}}}{N_{e, \max}^2 \sqrt{T(r)}} \quad (12)$$

sein, d. h. die relative Querverteilung des Kontinuums sollte unabhängig von der Frequenz sein. Bei gutem Willen kann man auch diese Konstanz aus Fig. 7 herauslesen. Oberhalb der Grenzfrequenz gilt nach Gl. (7a)

$$\frac{\varepsilon(\nu)}{\varepsilon_{\max}} = e^{-h\nu/k \cdot (1/T(\nu) - 1/T_{\max})}, \quad (13)$$

es sollte also die Querverteilung mit zunehmender Frequenz schmaler werden. Ganz im Gegensatz zu dieser Erwartung steigt in Fig. 7 der Bogendurchmesser mit der Frequenz an. Diese experimentelle Feststellung können wir nur mit der Annahme erklären, daß der Bogenkern mit seinem Elektronenkontinuum noch von einer Aureole mit einem Molekülkontinuum umgeben ist. Durch unsere Umrechnung auf die Achsenverhältnisse mit der ABELSchen Integralgleichung ist der Einfluß dieser Aureole ausgeschaltet. Bei TER HORST und RUTGERS (l. c.) dagegen, die mit einem konstanten mittleren Bogendurchmesser rechnen, führt diese Erscheinung zur Anhebung der Intensitätskurve bei höheren Frequenzen. In der gleichen Richtung wirkt bei den genannten Autoren die wesentlich höhere Temperatur von 16000 °K. Aus diesen beiden Gründen scheint die Aufgabelung der Intensitätskurven in Fig. 5 wenigstens qualitativ verständlich.

IV. Kontinuum der Edelgase.

Einige weitere experimentelle Daten über die kontinuierliche Strahlung liegen vor an den Edelgasentladungen. In den Termanordnungen der Elemente Ar, Kr und Xe existieren im Anschluß an eine relativ dichte Termfolge — bis etwa 4 eV unterhalb der Ionisierungsgrenze — überhaupt keine weiteren Anregungszustände mehr (Typ II).

Berücksichtigen wir noch die Erniedrigung der Ionisierungsenergie, die je nach Elektronendichte im Entladungsplasma etwa 0,5 bis 1 eV betragen kann, so folgt, daß die Integration in Gl. (3) nur bis zu (negativen) Energiewerten von 3 bis 3,5 eV erlaubt ist. Entsprechend wird eine nahezu konstante Intensitätsverteilung im Spektrum nur bis zu Wellenlängen von 3500 bzw. 4000 Å vom Ultraroten kommend zu erwarten sein. Im anschließenden UV fällt nach der Theorie dann die Intensität mit $\exp(-h\nu/kT)$ bis zur Kante des Hauptseriengrenzkontinuums ab. Die Messungen zeigen bereits im Sichtbaren eine abfallende Tendenz der kontinuierlichen Strahlung, was offensichtlich damit zusammenhängt, daß die Voraussetzungen für die Theorie infolge einer zu starken Auflockerung der Termfolge nicht mehr in vollem Umfange gegeben sind. Da nach Gl. (7a)

$$\frac{d \ln \varepsilon_\nu}{d\nu} = - \frac{h}{kT} \quad (14)$$

ist, kann der gemessene Intensitätsabfall im UV direkt zur Temperaturbestimmung in den Entladungen herangezogen werden. Wir wollen zunächst die Theorie speziell auf die von P. SCHULZ [11] und H. KIENLE¹ gut durchgemessene 160 W-Xenonlampe anwenden und zur Temperaturbestimmung benutzen. Nach den Messungen hat die Kontinuumsintensität eine Verteilung wie ein schwarzer Körper von rund 5500° K (Fig. 10). Aus dem Abfall im UV ergibt sich nach Gl. (14) eine *wahre* Temperatur von 7400° K.

Einen weiteren Temperaturwert erhält man aus der Absolutintensität des Kontinuums: Nach H. KIENLE emittiert die Lampe bei $\lambda = 4000 \text{ \AA}$ eine Energie, die der Ausstrahlung eines schwarzen Körpers von $T_s = 3650^\circ \text{K}$ entspricht, d. h. $B_\nu^{3650^\circ} = 3,25 \cdot 10^{-7} \left| \frac{\text{erg}}{\text{sec cm}^2 \text{sterad } \Delta \nu} \right|$ für $\lambda = 4000 \text{ \AA}$.

Da diese Wellenlänge gerade die Grenze zwischen frequenzunabhängigem und abfallendem

Teil der theoretischen Strahlungsverteilung darstellt, können wir den gemessenen Wert für $B_\nu^{3650^\circ}$ für $\epsilon_\nu l$ in Gl. (7) einsetzen.

Man erhält dann mit $N_e = N_i$

$$\frac{N_e^2}{\sqrt{hT}} = \frac{B_\nu^{3650^\circ}}{6,36 \cdot 10^{-47} (Z+s)^2 \cdot l}. \quad (15)$$

Da die Schichtdicke l des strahlenden Plasmas nicht genau bekannt ist, sind wir auf eine Schätzung angewiesen: die Bogenlänge in der 160 W-Lampe beträgt etwa 2 mm. Es ist daher aus der Bogenform zu schließen, daß der effektive Durchmesser der strahlenden Schicht ebenfalls zu $l \approx 2 \text{ mm}$ angesetzt werden kann. Setzen wir noch für den Faktor $(Z+s)^2$ den plausiblen Wert 2 ein und rechnen die linke Seite von Gl. (15) mit der SAHA-Gleichung ($p = 25 \text{ Atm}$) um, so folgt daraus eine wahre Temperatur von 7800° K in befriedigender Übereinstimmung mit der aus dem Abfall im UV bestimmten Temperatur.

Bekanntlich ist die Elektronendichte und somit auch die Strahlungsintensität sehr stark von der Temperatur abhängig, so daß umgekehrt selbst ein Fehler um einen Faktor 2 in der Schätzung des Ausdruckes $(Z+s)^2 \cdot l$ in Gl. (15) nur eine Temperaturänderung um 250° K bewirkt.

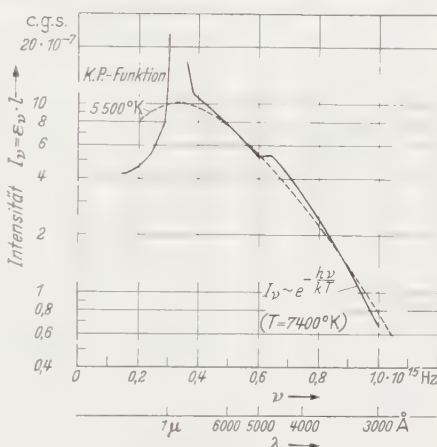


Fig. 10. Intensitätsverteilung des Kontinuums in der 160 W-Xe-Lampe. (Nach P. SCHULZ und H. KIENLE.)

¹ Nach persönlichen Mitteilungen.

Weiterhin hat K. LARCHÉ in einer kürzlich erschienenen Arbeit [12] Strahlungsmessungen von E. BÖHM an der 1000 W-Xenonlampe XBO 1001 veröffentlicht (s. Fig. 11). Der Abfall des Kontinuums im UV ergibt dabei eine Temperatur von 10000 °K, während der Absolutwert der Leuchtdichte von $4 \cdot 10^4$ Stilb auf eine Temperatur von etwa 9500 °K schließen läßt. (Dieser Wert ist wegen mangelnder Kenntnis der Schichtdicke wieder etwas unsicher.)

Die Messungen an den Xe-Lampen zeigen also in Übereinstimmung mit der Theorie von der Grenzfrequenz an einen Intensitätsabfall mit

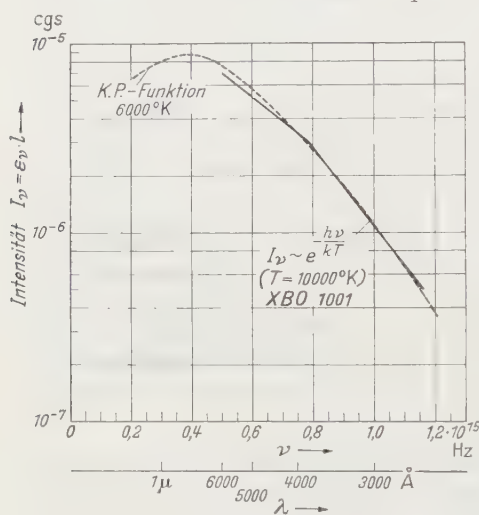


Fig. 11. Intensitätsverteilung des Kontinuums in der Xe-Lampe XBO 1001. (Nach E. BÖHM.)

$\exp(-h\nu/kT)$. Im Bereich vor der Grenzfrequenz dagegen, in dem die Intensität unabhängig von der Frequenz sein sollte, fällt der Vergleich zwischen Theorie und Messung nicht so befriedigend aus. Trotzdem stimmen die gemessenen Absolutintensitäten mit den nach Gl. (7) berechneten innerhalb eines Faktors 2 zusammen.

Die Kontinuumsmessungen an Kryptonlampen [13] zeigen einen ähnlichen Verlauf wie bei den Xe-Lampen. Der Intensitätsabfall beginnt an der erwarteten Stelle, jedoch reichen die Messungen

zur Temperaturbestimmung aus der Neigung des Abfalls nicht aus. Ebenso liegen keine Absolutmessungen vor.

Nach neuen Messungen am Ar-Bogen von G. BUSZ und W. FINKELNBURG [14] ist die Kontinuumsintensität im Sichtbaren etwa konstant und fällt im UV schnell ab. Der Ar-Bogen erfüllt also die Forderungen der Theorie wesentlich besser als der Kr- und Xe-Bogen.

V. Kritische Bemerkung zur Graustrahlerhypothese.

Die gemessenen Intensitätsverteilungen im Hochstromkohlebogen sowohl wie in den erwähnten Xe-Lampen lassen sich recht gut durch KIRCHHOFF-PLANCK-Funktionen geeigneter Temperatur darstellen. Dieser Angleichung kommt bei den Xe- und Kr-Lampen noch der bereits im Sichtbaren einsetzende Abfall der Kontinuumsintensität zugute. So findet man für den Hochstromkohlebogen eine Farbtemperatur von 8500 °K gegenüber einer wahren Temperatur von 11000 °K, für die

160 W-Xe-Lampe rund 5500°K , an Stelle von 7400 bis 7800°K und für die XBO 1001 6000°K Farbtemperatur statt einer wahren Temperatur von 9500 bis 10000°K .

Man kann also ganz allgemein annehmen, daß die wahren Temperaturen in den bisher behandelten Xenonentladungen zwischen 7500 und 10000°K liegen. Diese Werte werden wesentlich gestützt durch Untersuchungen von P. SCHULZ [15] über die elektrischen Eigenschaften von Edelgasbögen, aus denen sich ebenfalls Temperaturen von 7000 bis 10000°K ergeben.

Wegen des großen Unterschiedes zwischen den Farbtemperaturen und den wahren Temperaturen darf die von K. LARCHÉ [16] und H. SCHIRMER [17] aufgestellte Arbeitshypothese, die Xe-Bögen als Graustrahler anzusehen, nur als recht grobe Näherung betrachtet werden, denn die Definition des Graustrahlers verlangt eine relative Intensitätsverteilung, die gleich ist der mit der wahren Temperatur berechneten KIRCHHOFF-PLANCK-Funktion. Dies ändert selbstverständlich nichts an der Verwendungsmöglichkeit dieser Lampen als Strahlungsquellen einheitlicher Farbtemperatur.

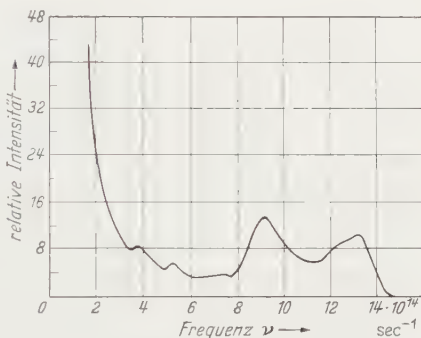


Fig. 12. Kontinuierliche Strahlungsverteilung im UV-Standard. (Nach F. RÖSSLER.)

VI. Kontinuum im Hg-Bogen.

Neben den Untersuchungen an Edelgasen liegen noch ausführliche Arbeiten über Quecksilberlichtbögen vor, wobei insbesondere die Messungen von F. RÖSSLER [18] über die kontinuierliche Strahlung des UV-Normals zu nennen sind.

Das Quecksilberatom gehört, wie erwähnt, zu derjenigen Gruppe von Elementen, deren kontinuierliche Spektren im Sichtbaren und UV auf Grund der stark aufgelockerten Termordnung weitgehend in einzelne Seriegrenzkontinua aufgeteilt sind, so daß von einer frequenzunabhängigen Intensität nicht mehr die Rede sein kann (Typ I). Trotzdem steht der Absolutwert der Intensität des Untergrundes im Sichtbaren nach Messungen von F. RÖSSLER in guter Übereinstimmung mit der KRAMERS-UNSÖLDSchen Theorie. (Die über dem Untergrund liegenden Banden werden von RÖSSLER als Strahlung von Stoßmolekülen gedeutet.) Wenn die Theorie auch nicht in der Lage ist, die Überlagerung der einzelnen Rekombinationskontinua bei komplizierteren Termordnungen vollkommen richtig zu beschreiben, so sollte doch zumindest

der rasche Abfall der Kontinuumsintensität nach Überschreiten der Energie des letzten Anregungsniveaus, von der Ionisierungsgrenze aus gerechnet, vom Experiment bestätigt werden. Dies ist beim UV-Normal auch in vollem Umfang der Fall. Der erste Anregungszustand (6^3P_0) über dem Grundterm liegt 5,72 eV unterhalb der Ionisierungsgrenze (10,38 eV). Rechnen wir bei einer Bogentemperatur von 7500 °K mit einer Erniedrigung der Ionisierungsenergie von 0,3 eV, so folgt, daß das Kontinuum für $\nu \geq 1,32 \cdot 10^{15}$ Hz mit $\exp -h\nu/kT$ abfallen sollte. Die quantitative Bestätigung dieser Aussage finden wir in Fig. 12. Leider ist der Abfall nicht so genau bekannt — schon wegen der mangelhaften Anschlußmöglichkeit an einen Normalstrahler im fernen UV — als daß eine Temperaturbestimmung hieraus erfolgen könnte.

VII. Zusammenfassung.

1. Es wird nochmals eine ganz kurze Ableitung der KRAMERS-UNSÖLDschen Theorie der kontinuierlichen Strahlung eines Plasmas gegeben. Danach sollte die Intensität in Frequenzeinheiten konstant sein bis zu einer Grenzfrequenz ν_g . Die zugehörige Energie $h\nu_g$ ist so aus dem Term-schema zu bestimmen, daß die Terme zwischen der wahren Ionisierungsgrenze und dem Grenzterm als hinreichend dicht angesehen werden können. Hinter der Grenzfrequenz fällt die Intensität mit $\exp (-h\nu/kT)$ ab, bis sich eventuell das Rekombinationskontinuum eines weiteren, isoliert liegenden Terms überlagert.

Die absolute Intensität des Kontinuums steigt im wesentlichen mit dem Quadrat der Elektronenkonzentration an.

2. Damit ergeben sich zwei Methoden zur Temperaturbestimmung, und zwar einmal aus der Absolutintensität im frequenzunabhängigen Teil, die zunächst die Elektronenkonzentration liefert und dann in Verbindung mit der SAHA-Gleichung die Temperatur. Zum anderen ist der Abfall der logarithmischen Intensität hinter der Grenzfrequenz der Temperatur umgekehrt proportional.

3. Absolutmessungen des Kontinuums und frühere Messungen der Temperatur und der Elektronenkonzentration im Kern des Hochstromkohlebogens ergeben der Theorie entsprechend den Intensitätsabfall hinter der Grenzfrequenz mit der erwarteten Neigung. Im frequenzunabhängigen Bereich ist die Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit ebenfalls ganz gut.

4. Entsprechende Vergleiche zwischen Theorie und Experiment bei Ar-, Hg-, Kr- und Xe-Bögen nach Messungen von F. RÖSSLER, P. SCHULZ und H. KIENLE, G. BUSZ und W. FINKELNBURG zeigen übereinstimmend den richtigen Abfall hinter der jeweiligen Grenzfrequenz, während im frequenzunabhängigen Bereich wesentliche Abweichungen von der Konstanz festzustellen sind. Man kann den Verlauf des Kontinuums

näherungsweise durch eine geeignete KIRCHHOFF-PLANCK-Funktion angleichen und erhält so eine Farbtemperatur, die in den untersuchten Fällen unter der wahren Temperatur liegt. Die Temperaturbestimmungen nach den beiden unter 2. genannten Methoden und die Ermittlung der Verteilungstemperatur hatten folgende Ergebnisse:

Tabelle 1.

	Wahre Temperatur	Farbtemperatur
Hochstromkohlebogen 200 Amp . . .	11 000 °K	8500 °K
Xe-160 W	7400—7 800 °K	5500 °K
XBO-1001	9500—10 000 °K	6000 °K

Die Tabelle 1 zeigt, daß eine Identifizierung der Farbtemperatur mit der wahren Plasmatemperatur nicht statthaft ist, das Plasma also nicht als grauer Strahler angesehen werden darf.

Literatur.

[1] KRAMERS, H. A.: Phil. Mag. **46**, 836 (1923). — [2] EDDINGTON, A. S.: Month. Not. **84**, 104 (1924). — [3] MILNE, E. A.: Month. Not. **85**, 750 (1925). — [4] FINKELNBURG, W.: Z. Physik **88**, 297 (1934). — [5] UNSÖLD, A.: Ann. Physik (5) **33**, 607 (1938). — [6] HAHN, O. TH., u. W. FINKELNBURG: Z. Physik **122**, 36 (1944). — [7] MAECKER, H.: Z. Physik **136**, 119 (1953). — [8] MCPHERSON: J. Opt. Soc. Amer. **30**, 189 (1940). — [9] EULER, J.: Ann. Physik (6) **11**, 203 (1953). — [10] TER HORST, D. TH. J., u. G. A. W. RUTGERS: Physica, Haag **19**, 565 (1953). — [11] SCHULZ, P.: Z. Naturforsch. **2a**, 583 (1947). — [12] LARCHÉ, K.: Elektrotechn. Z. **74**, 346 (1953). — [13] SCHULZ, P.: Ann. Physik (6) **1**, 95 (1947). — [14] BUSZ, G., u. W. FINKELNBURG: Z. Physik **139**, 212 (1954). — [15] SCHULZ, P.: Ann. Physik (6) **1**, 107 (1947). — [16] LARCHÉ, K.: Z. Physik **136**, 74 (1953). — [17] SCHIRMER, H.: Z. Physik **136**, 87 (1953). — [18] RÖSSLER, F.: Z. Physik **133**, 80 (1952).

Erlangen, Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckert-Werke AG.

Quantitative Untersuchungen der Oberflächendiffusion von Kalium auf Quarz*.

Von

HORST WEGENER.

Mit 16 Figuren im Text.

(Eingegangen am 1. Juli 1954.)

Kalium kondensiert auf geeignet vorbehandelten Quarzoberflächen bei Zimmertemperatur in Form von Tröpfchen und Kristallen. Die Kristalle wachsen unter Aufzehrung der Tröpfchen, die sie umgeben (Hofbildung). Der Materietransport von den Tropfen zu den Kristallen erfolgt entlang der Oberfläche durch Oberflächendiffusion.

Die Hofbildungsgeschwindigkeit nimmt bei Erhöhung der Temperatur ab und verschwindet beim Schmelzpunkt. Es wird gezeigt, daß die Tröpfchensubstanz unterkühltes flüssiges Kalium ist.

Es wird eine Theorie der Hofbildung durch Oberflächendiffusion entwickelt. Dazu wird außer dem Oberflächendiffusionskoeffizienten D und der mittleren Verweilzeit τ für Kaliumatome auf Quarz die „mittlere Diffusionsreichweite“ $\bar{r} = \frac{\pi}{2} \sqrt{\tau \cdot D}$ eingeführt. Ein Vergleich zwischen Theorie und Erfahrung liefert $\{\bar{r}\}_{20^\circ\text{C}} = 235 \mu$; \bar{r} nimmt mit wachsender Temperatur exponentiell ab und beträgt bei 60°C nur noch 30μ .

Die Oberfläche ist mit Kondensationskernen besät; denn die Tropfen und Kristalle erscheinen bei allen Versuchen immer wieder an den gleichen Stellen der Quarzoberfläche. Zu jedem individuellen Kondensationskern K gehört eine für ihn charakteristische Erstarrungstemperatur T_K . Stellt man das Kondensat bei einer Temperatur T her, so wirkt K als Tröpfchenkern, wenn $T > T_K$ ist, und als Kristallkern, wenn $T < T_K$ ist. In einer speziellen Quarzküvette lagen die meisten Erstarrungstemperaturen zwischen 0 und 6°C , d.h. etwa 60° unter dem Schmelzpunkt des kompakten Kaliummetalls.

§ 1. Überblick.

Die Beweglichkeit von Atomen, die auf der Oberfläche eines festen Körpers adsorbiert sind, wurde zuerst von M. VOLMER und J. ESTERMANN [1] experimentell nachgewiesen (Quecksilber auf Quecksilber). Es folgten Untersuchungen von J. ESTERMANN [2] (Silber auf Glas) und VOLMER und ADHIKARI [3], [4] (Benzophenonmoleküle auf Glas). Die Oberflächendiffusion von Metall auf Metall (Alkaliatome auf Wolfram) untersuchten unter anderem BOSWORTH [5], [6] und DRECHSLER [7] (Barium auf Wolfram).

Durch Versuche dieser Art (zusammenfassende Berichte darüber [12], [13], [14]) wurde die Kenntnis über den Zustand der Materie, die an

* Diss. D 29. (Auszug.)

festen Oberflächen adsorbiert ist, entschieden bereichert. So wurde etwa ein grundsätzliches Verständnis des Kristallwachstums erst durch die Entdeckung der Oberflächendiffusion möglich [8]. Die Bedeutung solcher Oberflächenerscheinungen für die Entstehung dünner Aufdampfschichten diskutiert unter anderem J. FRENKEL [9]. Die FRENKELschen Vorstellungen wurden von J. ESTERMANN [10] bestätigt. Wenn die Unterlage, auf der die Schicht hergestellt wird, mit Kernen besät ist, an denen bevorzugt Kondensation erfolgt (Tröpfchenbildung!), sind die FRENKELschen Vorstellungen zu erweitern (Oberflächendiffusion zu den Kernen). Darauf weist beispielsweise A. EUKEN [14] hin.

In der vorliegenden Arbeit werden Vorgänge beschrieben, die sich auf einer Oberfläche von amorphem Quarz abspielen, auf der Kalium kondensiert ist. Durch geeignetes Vorbehandeln (stundenlanges Erhitzen des Quarzes auf 400°C im Hochvakuum) gelingt es in noch nicht einwandfrei aufgeklärter Weise die Oberfläche zu „bekernen“. Beim Aufdampfen kondensiert das Kalium an diesen Kernen entweder als Tröpfchen (flüssig) oder als Kristall.



Fig. 1.
Das Versuchsgefäß.

Fig. 1 stellt die bei allen Versuchen benutzte evakuierte Quarzküvette dar. In den Ansatzrohren *B* befand sich Kalium. Es konnte mit einem Bunsenbrenner zur Frontplatte *A* überdestilliert werden. Das Kaliumkondensat auf *A* wurde mikroskopisch untersucht. Es zeigt beispielsweise 1,5 min nach Herstellung des Kondensates die in Abb. 1a¹ wiedergegebene Struktur. Nach 64 bzw. 120 min hat sich die Struktur verändert (Abb. 1b und c). Diese bemerkenswerte zeitliche Strukturänderung soll uns in dieser Arbeit beschäftigen. Es wird sich zeigen, daß sie unmittelbar auf die von VOLMER und ESTERMANN [1] entdeckte Oberflächendiffusion führt. Zur näheren Beschreibung des zu untersuchenden Vorganges entnehmen wir der Abb. 1 zunächst, daß man zwei verschiedene Kondensationsgebilde unterscheiden muß: die *Kristalle* (abgekürzt *Kr*) und die *Tröpfchen* (*Tr*). Die *Kr* sind meist größer als die *Tr* und von einem *tröpfchenfreien Hof* umgeben. Sie treten oft als Dreieck oder Vieleck auf. Die *Tr* sind kreisförmig und kleiner als die *Kr*. Die *Kr* wachsen im Laufe der Zeit unter Aufzehrung der *Tr*, die sie umgeben. Aber auch die *Tr* verwandeln sich allmählich: die kleinen verschwinden, die großen werden größer (Abb. 1). *Es sei voraus bemerkt, daß die Kristallsubstanz festes (metallisches), die Tröpfchensubstanz dagegen flüssiges (unterkühltes) Kalium ist* (s. §8).

¹ Die Abbildungen (Mikroaufnahmen) sind am Ende dieser Arbeit in einer Tafel zusammengestellt.

Wie gelangt nun das Kalium während des Kristallwachstums von den Tr zu den Kr? Die Tr haben natürlich einen größeren (dreidimensionalen) Dampfdruck als die Kr und müssen daher allmählich zugunsten der Kr verschwinden. Man kann jedoch mit den bekannten Dampfdruckwerten des Kaliums abschätzen, daß unter den vorliegenden Versuchsbedingungen Tage vergehen müßten, ehe ein Tr verdampft. Tatsächlich verschwinden die Tr, die nahe bei einem Kr liegen, schon nach wenigen Sekunden.

Da der Transport über die Dampfphase keine Rolle spielt, muß er entlang der Oberfläche erfolgen. Die Kaliumatome besitzen also eine große Tendenz, aus dem Tr- oder Kr-Verband in einen Adsorptionszustand: *Kalium auf Quarz* überzugehen. Um die Tr bzw. um die Kr herum bildet sich dabei eine (zweidimensionale) Sättigungsdichte (Flächendichte) aus: ϱ_{Tr} bzw. ϱ_{Kr} , wobei $\varrho_{\text{Tr}} > \varrho_{\text{Kr}}$. Der Dichteunterschied $\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}} > 0$ führt zu einem Diffusionsstrom entlang der Oberfläche von den Tr zu den Kr. Die Kr wachsen, die Tr werden abgebaut.

§ 2. Theorie der Hofbildung.

Vermöge eines „zweidimensionalen Lösungsdruckes $p^{(2)} \dagger$ der Tr und Kr“ bildet sich also auf der Quarzoberfläche eine (weniger als monoatomare) Belegung mit Kaliumatomen. Die Flächendichte dieser Belegung ϱ breitet sich nach der Diffusionsgleichung (1) aus:

$$\left\{ \frac{\partial \varrho}{\partial t} \right\}_{\text{Diff}} = D \Delta \varrho \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \quad (1)$$

(D = Oberflächendiffusionskoeffizient).

Außer durch Oberflächendiffusion ändert sich ϱ noch durch die Atome, die aus der Dampfphase von der Oberfläche adsorbiert werden, und umgekehrt durch die Atome, die aus der Adsorptions- in die Dampfphase übergehen. Das führt zu dem Ansatz:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \left\{ \frac{\partial \varrho}{\partial t} \right\}_{\text{Diff}} + \nu - \varrho/\tau = (D \Delta - 1/\tau) \varrho + \nu. \quad (2)$$

In Worten: Die gesamte zeitliche Änderung der Oberflächendichte ϱ setzt sich aus drei Anteilen zusammen: Aus der Änderung bedingt durch Diffusion $\left\{ \frac{\partial \varrho}{\partial t} \right\}_{\text{Diff}}$, aus der aus der Dampfphase pro Zeit und Fläche adsorbierten Masse ν und aus der Masse pro Fläche und Zeit, die aus der Adsorptionsphase verdampft: $-\varrho/\tau$. Dabei ist τ die mittlere Verweilzeit eines Atoms in der Adsorptionsphase.

Es genügt, nur stationäre Zustände mit $\partial \varrho / \partial t = 0$ zu behandeln, weil sich der Hofradius in der Zeit, die ein Atom braucht, um von den Tr

\dagger Andere Namen für $p^{(2)}$ sind: „Querdruck, Spreitungsdruck oder zweidimensionaler Dampfdruck“.

zu den Kr zu wandern, praktisch nicht ändert. Dann wird aus (2):

$$(\Delta - 1/(\tau D)) \varrho + \nu/D = 0. \quad (3)$$

Zu (3) kommen die Randbedingungen: $\varrho = \varrho_{\text{Kr}}$ an sämtlichen Kristall- und $\varrho = \varrho_{\text{Tr}}$ an sämtlichen Tröpfchenrändern.

Wir wollen folgenden Spezialfall betrachten: In der Küvette seien neben relativ wenigen Kr sehr viele Tr vorhanden. Dann bestimmt der dreidimensionale Tröpfchendampfdruck die aus der Dampfphase vom Quarz pro Fläche und Zeit adsorbierte Masse ν . Im Tröpfchengebiet (vgl. Fig. 2), d.h. auf der Quarzoberfläche zwischen den Tr, herrscht die konstante Flächendichte ϱ_{Tr} . In diesem Bereich ist $\Delta \varrho = 0$, also gilt nach (3)

$$\nu/D = \varrho_{\text{Tr}}/(\tau D). \quad (3a)$$

Im Zentrum eines kreisförmigen tröpfchenfreien Gebietes („Hof“) mit dem Durchmesser Φ befindet sich ein ebenfalls kreisförmiger Kristall mit dem Durchmesser φ (vgl. Fig. 2). Am Kristallrand $r = \varphi/2$ herrscht die Flächendichte ϱ_{Kr} , die kleiner als die Flächendichte ϱ_{Tr} im Tröpfchengebiet ist. Der Kristall lagert also in einer „ ϱ -Senke“. Dadurch entsteht der Hof. Die Tröpfchensubstanz denken wir uns zu einer gleichmäßig dicken Schicht mit der Wägungsdicke d über das Tröpfchengebiet verschmiert. Am Rand des Tröpfchengebietes $r = \Phi/2$ sei $\varrho = \varrho_{\text{Tr}}$. Mit diesen Randbedingungen findet man für (3) unter Berücksichtigung von (3a) die rotationssymmetrische Lösung:

$$\left. \begin{aligned} \varrho(r) &= \varrho_{\text{Tr}} - (\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}}) \times \\ &\times \frac{J_0(i\Phi/2 \sqrt{\tau D}) \cdot H_0^{(1)}(i r \sqrt{\tau D}) - H_0^{(1)}(i\Phi/2 \sqrt{\tau D}) J_0(i r \sqrt{\tau D})}{J_0(i\Phi/2 \sqrt{\tau D}) \cdot H_0^{(1)}(i\varphi/2 \sqrt{\tau D}) - H_0^{(1)}(i\Phi/2 \sqrt{\tau D}) J_0(i\varphi/2 \sqrt{\tau D})} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Dabei sind J_0 und $H_0^{(1)}$ Zylinderfunktionen in der üblichen Bezeichnungsweise. $\varrho(r)$ steigt monoton (etwa exponentiell) von innen (Kr) nach außen (Tr). Aus $\varrho(r)$ folgt die radiale Diffusionsstromdichte:

$$\mathfrak{S} = -D \cdot \frac{d\varrho}{dr}$$

die an der Stelle $r = \Phi/2$ (Rand des Tröpfchengebietes) den Wert (5) annimmt:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{S}(\Phi/2) &= i \frac{2D(\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}})}{\pi \Phi/2} \times \\ &\times \frac{1}{J_0(i\Phi/2 \sqrt{\tau D}) H_0^{(1)}(i\varphi/2 \sqrt{\tau D}) - J_0(i\varphi/2 \sqrt{\tau D}) H_0^{(1)}(i\Phi/2 \sqrt{\tau D})} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

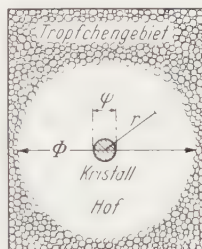


Fig. 2. Ein tröpfchenfreier Hof in der Umgebung eines rotationssymmetrischen Zentralkristalls.

$\pi \Phi |\mathfrak{S}(\Phi/2)|$ ist die vom Rand des Tröpfchengebietes wegdiffundierende Masse/Zeit. In dem Maße, wie die Atome wegdiffundieren, werden andere Atome aus der Tröpfchensubstanz in die Adsorptionsphase eintreten, so daß am Hofrand die konstante Flächendichte ϱ_{Tr} aufrechterhalten wird. Dadurch wird der Rand des Tröpfchengebietes abgebaut:

der Hofdurchmesser Φ nimmt in der Zeit dt um $d\Phi$ zu. Durch diesen Randabbau wird der Diffusionsstrom gespeist, d. h.:

$$|\mathfrak{S}(\Phi/2)| = \varrho^{(3)} \frac{d\Phi/2}{dt} \cdot d. \quad (6)$$

Dabei ist $\varrho^{(3)}$ die dreidimensionale Dichte der Tröpfchensubstanz und d die Wägungsdicke. Man entnimmt (6), daß der Hofdurchmesser Φ um so schneller zunimmt, je dünner die Schicht ist. Setzt man $|\mathfrak{S}(\Phi/2)|$ aus (5) in (6) ein, so erhält man eine Differentialgleichung für den Hofdurchmesser Φ als Funktion der Zeit t . Diese Gleichung läßt sich streng integrieren und ergibt

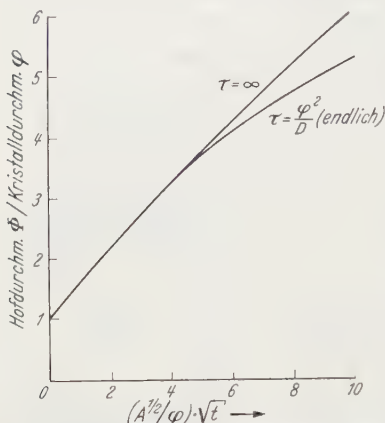


Fig. 3. Φ/φ als Funktion von $(A^{1/2}/\varphi) \sqrt{t}$ für die Fälle $\tau = \infty$ (kein Stoffaustausch zwischen Adsorptions- und Dampfphase) und $\tau = \varphi^2/D$ (Stoffaustausch). Die Hofbildung wird durch den Stoffaustausch für große Φ -Werte ($\Phi > \sqrt{\tau D}$) verlangsamt.

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}}}{\varrho^{(3)} d} \cdot \frac{t}{\tau} + 1 = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\sqrt{\tau D}} \cdot \frac{\Phi}{2} \times \\ & \times \{H_0^{(1)}(i\varphi/2\sqrt{\tau D}) J_1(i\Phi/2\sqrt{\tau D}) - J_0(i\varphi/2\sqrt{\tau D}) H_1^{(1)}(i\Phi/2\sqrt{\tau D})\}, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

wenn noch angenommen wird, daß die Hofbildung zur Zeit $t=0$ beginnt (d. h. $t=0$: $\Phi = \varphi$).

Für den Vergleich mit der Erfahrung erweist es sich als zweckmäßig, die Zylinderfunktionen bis zur 4. Potenz nach ihren Argumenten $\Phi/2\sqrt{\tau D}$ bzw. $\varphi/2\sqrt{\tau D}$ zu entwickeln:

$$(A/\varphi^2) \cdot t = F(\Phi/\varphi) + (\varphi^2/\tau D) \cdot \delta(\Phi/\varphi) \quad (8)$$

mit

$$A = 16 \frac{D(\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}})}{\varrho^{(3)} \cdot d}$$

$$F(y) = y^2 (\ln y^2 - 1) + 1;$$

$$\delta(y) = (1/64) \{y^4 (\ln y^4 - 5) + 4y^2 (\ln y^2 + 1) + 1\}.$$

In Fig. 3 ist das Verhältnis $\Phi/\varphi = (\text{Hofdurchmesser/Kristalldurchmesser})$ über $(A^{1/2}/\varphi) \sqrt{t}$ aufgetragen, und zwar für die Fälle $\tau = \infty$ (d. h. $\varphi^2/\tau D = 0$) und $\tau = \text{endlich}$ ($\varphi^2/\tau D = 1$). Unendliche Verweilzeit τ bedeutet, daß

kein Stoffaustausch zwischen Adsorptions- und Dampfphase stattfindet. In Wirklichkeit werden Atome zwischen den beiden Phasen ausgetauscht, d.h. τ ist endlich. Dieser Stoffaustausch beeinflusst den Verlauf von $\Phi(t)$ jedoch nicht, so lange der Hofdurchmesser kleiner als etwa $\sqrt{\tau \cdot D}$ bleibt.

§ 3. Die meßbaren Größen.

Wie die Abb. 1 und 2 zeigen, läßt sich der Hofdurchmesser Φ als Funktion der Zeit t gut experimentell bestimmen. Welche Größen folgen nun aus dem gemessenen $\Phi(t)$ -Verlauf? Nach (8) läßt sich daraus zunächst A bestimmen:

$$A = \varphi^2 \lim_{t \rightarrow 0} \left\{ \frac{F(\Phi(t)/\varphi)}{t} \right\} \quad (9a)$$

A hat die Dimension Fläche/Zeit. Je größer A ist, um so schneller nimmt der Hofdurchmesser Φ zu. A soll daher *Hofbildungsgeschwindigkeit* genannt werden.

Bestimmt man außer A noch die Wägungsdicke d eines Kondensates, so folgt aus A , d und der Kaliumdichte $\varrho^{(3)}$ die Größe D ($\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}}$) mit der Dimension Masse/Zeit. Sie soll *Massenstromstärke* heißen.

Außer der Hofbildungsgeschwindigkeit A folgt aus dem gemessenen $\Phi(t)$ -Verlauf die Größe τD . Nach τD aufgelöst ergibt (8) nämlich

$$\tau D = \frac{\varphi^2 \delta(\Phi/\varphi)}{t A / \varphi^2 - F(\Phi/\varphi)}. \quad (9b)$$

Zur Benutzung von (9b) muß man so große Φ -Werte heranziehen, daß die Abweichung der gemessenen $\Phi(t)$ -Kurve von der mit $\tau = \infty$ berechneten genügend groß ist. Nach (8) und Fig. 3 ist das erst dann der Fall, wenn $\Phi^2 > \tau D$ wird.

Um den meßbaren Ausdruck τD zu deuten, definieren wir die *mittlere Diffusionsreichweite* \bar{r} . Gemeint ist: Ein Atom werde von der Oberfläche aus der Dampfphase an der Stelle P adsorbiert. Das Atom diffundiert entlang der Oberfläche und verläßt sie an der Stelle Q durch Wiederverdampfen. \bar{r} ist der mittlere Abstand zwischen P und Q . Wie im Anhang gezeigt wird, besteht zwischen \bar{r} und τD der Zusammenhang

$$\bar{r} = \frac{\pi}{2} \sqrt{\tau D}. \quad (10)$$

So lange der Hofdurchmesser Φ kleiner als die mittlere Diffusionsreichweite \bar{r} bleibt, wird sich der \bar{r} -Wert naturgemäß nicht im $\Phi(t)$ -Verlauf widerspiegeln, da praktisch alle Atome, die das Tröpfchengebiet verlassen, den Zentralkristall erreichen, ehe sie verdampfen. Dieser Sachverhalt kam schon in Fig. 3 zum Ausdruck: Erst wenn $\Phi^2 > \tau D$ wird, weicht der $\Phi(t)$ -Verlauf mit $\tau = \infty$ endlich merklich von demjenigen

mit $\tau = \infty$ ab. Daher wird man τD erst dann nach (9b) aus $\Phi(t)$ bestimmen können, wenn Φ größer als \bar{r} ist. Bei den weiter unten mitgeteilten Messungen am Kalium war Φ aus technischen Gründen stets kleiner als \bar{r} , und daher zur \bar{r} -Bestimmung nach (9b) zu klein. Wahrscheinlich wird man aber bei anderen Substanzen (z.B. Rubidium auf Quarz) (9b) anwenden können.

Es besteht jedoch eine zweite Möglichkeit, die mittlere Diffusionsreichweite zu bestimmen, die auch dann durchführbar ist, wenn $\Phi > \bar{r}$ bleibt. Zwischen \bar{r} und $D(q_{\text{Tr}} - q_{\text{Kr}})$ [= Massenstromstärke, meßbar nach (9a)] besteht nämlich ein bemerkenswerter Zusammenhang (12), der jetzt abgeleitet werden soll. Wir gehen dazu auf (3) zurück und betrachten die beiden Fälle:

Tr: Es sind nur Tröpfchen in der Küvette.

Kr: Es sind nur Kristalle in der Küvette.

Im Gleichgewicht gilt dann (wegen $\Delta q = 0$):

$$\begin{array}{lll} \text{Tr: } q = q_{\text{Tr}}; & v = v_{\text{Tr}}; & v_{\text{Tr}} = q_{\text{Tr}}/\tau \\ \text{Kr: } q = q_{\text{Kr}}; & v = v_{\text{Kr}}; & v_{\text{Kr}} = q_{\text{Kr}}/\tau. \end{array}$$

Durch Differenzbildung und Erweiterung mit D folgt daraus:

$$D(q_{\text{Tr}} - q_{\text{Kr}})/\tau D = v_{\text{Tr}} - v_{\text{Kr}}$$

oder wegen (10)

$$D(q_{\text{Tr}} - q_{\text{Kr}})/\bar{r}^2 = (2/\pi)^2 (v_{\text{Tr}} - v_{\text{Kr}}) \quad (11)$$

$v_{\text{Tr}}(v_{\text{Kr}})$, die Masse, die pro Fläche und Zeit adsorbiert wird, läßt sich gaskinetisch bestimmen. Man berechnet dazu aus thermischer Geschwindigkeit und Dampfdichte die Gesamtzahl der auf die Oberfläche auffallenden Atome und berücksichtigt durch einen Adsorptionsfaktor $\gamma \leq 1$, daß eventuell nur ein Bruchteil davon adsorbiert wird. Man erhält so mit den üblichen Bezeichnungen:

$$\left. \begin{array}{l} v_{\text{Tr}} \\ v_{\text{Kr}} \end{array} \right\} = \gamma \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \left\{ \begin{array}{l} p_{\text{Tr}} \\ p_{\text{Kr}} \end{array} \right.$$

wobei p der dreidimensionale Dampfdruck über den Tr bzw. über den Kr ist. Nehmen wir noch als experimentelles Resultat voraus, daß die Tr aus unterkühltem flüssigen, die Kr aus festem Kaliummetall bestehen, so folgt aus (11) mit $p_{\text{Tr}} = p_{\text{flüssig}}$ und $p_{\text{Kr}} = p_{\text{fest}}$:

$$D(q_{\text{Tr}} - q_{\text{Kr}})/\bar{r}^2 = (2/\pi)^2 \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} (p_{\text{flüssig}} - p_{\text{fest}}) \cdot \gamma. \quad (12)$$

Aus (12) läßt sich die mittlere Diffusionsreichweite \bar{r} bestimmen, wenn man die Dampfdruckdifferenz $p_{\text{flüssig}} - p_{\text{fest}}$ und den Adsorptionsfaktor γ kennt und die Massenstromstärke $D(q_{\text{Tr}} - q_{\text{Kr}})$ nach (9a) mißt.

§ 4. Vergleich mit der Erfahrung.

Will man die in § 2 entwickelte Hofbildungstheorie mit der Erfahrung vergleichen, muß man im Experiment die Bedingungen schaffen, die in der Theorie vorausgesetzt werden. Dazu gehört:

1. Kreisförmiger Hof [Durchmesser $\Phi(t)$].
2. Kreisförmiger Zentralkristall (Durchmesser φ). φ soll sich während des Experimentes nicht ändern.

Um diese Bedingungen zu schaffen, wurde wie folgt verfahren:

a) Man läßt in einem Kondensat die Hofbildung genügend lange laufen (vgl. Abb. 1). Dann sind schließlich alle Tr zugunsten weniger, relativ großer Kr verschwunden.

b) Jetzt erwärmt man die Küvette etwas über den Schmelzpunkt des Kaliums. Die Kr schmelzen und bilden vermöge der Oberflächenspannung große kreisrunde Tropfen. Schreckt man die erwärmte Küvette wieder auf Zimmertemperatur ab, so erstarren die Tropfen zu Kristallen, behalten dabei aber ihre runde Form.

c) Auf das so präparierte Kondensat wird erneut Kalium aufgedampft. Um die großen runden Kristalle (= erstarrte Tropfen) bilden sich dann im Laufe der Zeit Höfe. Der Durchmesser φ des Zentralkristalles ändert sich dabei praktisch nicht, so lange Φ nicht zu groß wird. Allerdings verliert er sehr langsam seine kreisrunde Gestalt. Das Experiment muß daher rechtzeitig abgebrochen werden.

Die Abb. 2a, 2b und 2c sind an einem Kondensat gemacht worden, das nach dem mitgeteilten Rezept hergestellt ist. In Abb. 2c weicht der Zentralkristall schon merklich von der Kreisform ab. Die Hofausbreitung wurde daher nicht darüber hinaus verfolgt, da ja in immer stärkerem Maße die Voraussetzung eines zeitlich unveränderlichen kreisförmigen Zentralkristalls verletzt wird.

In Fig. 4 sind zwei Meßreihen mitgeteilt. Aufgetragen ist der Hofdurchmesser Φ über \sqrt{t} , wobei t die Zeit ist, die seit Beginn der Hofbildung vergangen ist. Die Zentralkristalldurchmesser φ waren bei beiden Meßreihen wirklich konstant, und zwar galt:

Meßreihe I: $\varphi_I = (12,0 \pm 0,2) \mu$; Meßreihe II $\varphi_{II} = (14,6 \pm 0,2) \mu$. Aus den beiden Meßreihen folgt nun nach (9a) A/φ^2 und zwar für:

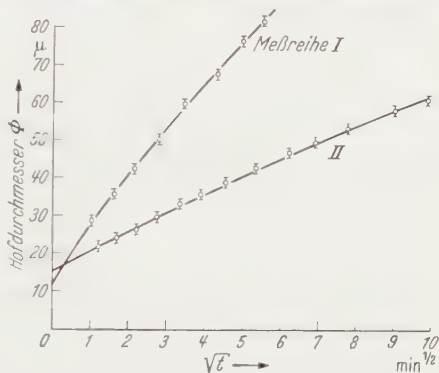


Fig. 4. Der Hofdurchmesser Φ als Funktion von \sqrt{t} für Meßreihe I und II. Die ausgezogenen Kurven sind nach (8) berechnet. Der Anstieg der Kurven hängt von der Hofbildungsgeschwindigkeit A und damit von der Schichtdicke d ab.

Meßreihe I: $(A/\varphi^2)_I = 4,35 \text{ min}^{-1}$; Meßreihe II $(A/\varphi^2)_{II} = 0,354 \text{ min}^{-1}$. Zur τD -Bestimmung nach (9b) ist Φ bei beiden Meßreihen zu klein. Mit $\varphi^2/\tau D = 0$ und den angegebenen Meßwerten für A/φ^2 wurde nämlich nach (8) der Zusammenhang zwischen Φ und t berechnet und in Fig. 4 eingetragen. Aus der Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung folgt aber nach Fig. 3 nur, daß \bar{r} größer als $\sim 100 \mu$ sein muß (und nicht etwa wegen $(\varphi/\bar{r})^2 = 0$ d.h. $\bar{r} = \infty!$).

§ 5. Die Schichtdickenabhängigkeit der Hofbildung.

Die Hofbildungsgeschwindigkeit A ist für verschiedene Kondensate verschieden (vgl. Meßreihe I und II), und zwar nach (8) umgekehrt proportional zur Schichtdicke d . Dagegen hängt die Massenstromstärke $D(\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}}) = \varrho^{(3)} A d/16$ nicht mehr von d ab. Zur Bestimmung von $D(\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}})$ muß man A und d experimentell bestimmen. Die Schichtdickenmessung ließ sich wie folgt ausführen:

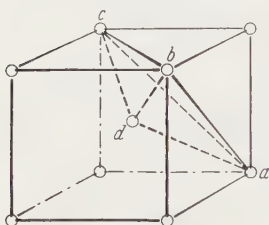


Fig. 5. Kristalle mit gleichseitigen Dreiecksgrundflächen abc sind Pyramiden, deren Spitzen dem raumzentrierten Gitteratom d entsprechen.

Eine Durchsicht verschiedener Mikroaufnahmen von der Art der Abb. 1 ergab, daß einige Zentralkristalle als gleichseitige Dreiecke erscheinen (Abb. 3). Die vollständige Kristallform ließ sich im Auflichtmikroskop bestimmen, nachdem die Dreieckskristalle durch nachträgliches Bedampfen mit Kalium genügend groß gezüchtet waren. Es ergaben sich stets Pyramiden $abcd$ mit der Dreiecksgrundfläche abc gemäß der kubisch-raumzentrierten Struktur der Alkalimetalle (Fig. 5).

Das Volumen einer solchen Pyramide folgt aus elementargeometrischen Betrachtungen aus der Kantenlänge k_{Δ} (Abstand ab):

$$V = \frac{1}{24\sqrt{2}} \cdot k_{\Delta}^3.$$

Dieses Kristallvolumen muß dem Volumen $V = \pi(\Phi/2)^2 \cdot d$ gleich sein, das den tröpfchenfreien Hof um den Kristall herum ursprünglich erfüllte. Daraus ergibt sich sofort die Dicke:

$$d = 1/(6\pi\sqrt{12}) \cdot (k_{\Delta}^3/\Phi^2) \quad (13)$$

k_{Δ} und Φ lassen sich mikroskopisch ausmessen. Die zweite Spalte der Tabelle 1 gibt für sechs verschiedene Kondensate die nach (13) bestimmten Schichtdicken d . Da die Kristalle ihrer geringen Größe wegen nur ungenau ausgemessen werden konnten (Meßfehler $k_{\Delta} \sim 7\%$), ist die Schichtdicke mit einem Fehler bis zu 20% behaftet.

Die dritte Spalte der Tabelle 1 enthält die aus dem Hofwachstum ermittelte Hofbildungsgeschwindigkeit A . Aus A , d und $\varrho^{(3)} = 0,86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Tabelle 1.

Schicht Nr.	$d/10^{-6}$ cm	$A/10^{-7}$ cm ² sec ⁻¹	$D(\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}})/10^{-15}$ g sec ⁻¹
1	0,21	4,30	$5,0 \pm 1$
2	0,58	1,39	$4,4 \pm 1$
3	1,39	0,788	$5,9 \pm 1$
4	1,55	0,683	$5,7 \pm 1$
5	1,86	0,569	$5,7 \pm 1$
6	3,5	0,241	$4,6 \pm 1$

Mittelwert: $\{D(\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}})\}_{20^\circ\text{C}} = (5,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-15}$ g sec⁻¹

ist dann die Massenstromstärke $D(\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}})$ berechnet und in der vierten Spalte mitgeteilt. $D(\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}})$ erweist sich wirklich im Rahmen der Meßfehler als konstant.

§ 6. Die Temperaturabhängigkeit der Hofbildung.

Die Massenstromstärke $D(\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}})$ hängt von der Temperatur ab. Um diese Abhängigkeit zu untersuchen, messen wir an ein und demselben Kondensat die Hofbildungsgeschwindigkeit A bei zwei verschiedenen Temperaturen T (Wärmebad) und $T_0 = 20^\circ\text{C}$ (Zimmertemperatur). Nach (8) gilt nämlich:

$$\frac{\{D(\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}})\}_T}{\{D(\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}})\}_{T_0}} = \{A\}_T / \{A\}_{T_0},$$

so daß mit $\{D(\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}})\}_{T_0} = 5,2 \cdot 10^{-15}$ g sec⁻¹ auch $\{D(\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}})\}_T$ bei beliebiger Temperatur T bestimmbar ist.

Das Ergebnis ist in Fig. 6 wiedergegeben. $D(\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}})$ nimmt danach mit zunehmender Temperatur ab und verschwindet bei Temperaturen $T \geq 63,5^\circ\text{C}$, dem Schmelzpunkt des Kaliums. Da der Diffusionskoeffizient D mit T ansteigt, muß die Differenz der Flächendichten $\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}}$ mit steigender Temperatur abnehmen und oberhalb des Schmelzpunktes verschwinden.

§ 7. Die mittlere Diffusionsreichweite \bar{r} .

Leider hat die Untersuchung der Hofbildung gezeigt, daß man die mittlere Diffusionsreichweite \bar{r} nicht aus dem $\Phi(t)$ -Verlauf entnehmen kann, weil \bar{r} merklich größer als der Hofradius ist. Tatsächlich ließ sich nur eine untere Grenze abschätzen ($\bar{r} > 100 \mu$). Man gelangt dagegen

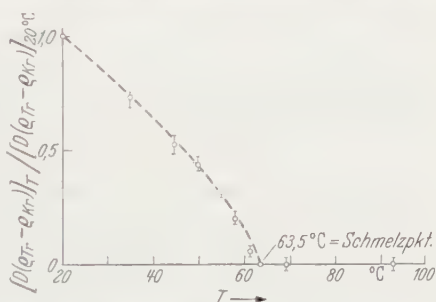


Fig. 6. $\{D(\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}})\}_T / \{D(\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}})\}_{20^\circ\text{C}}$ nimmt mit wachsender Temperatur ab. Ab $T = 63,5^\circ\text{C}$ (Schmelzpunkt der Kaliums) verschwindet es.

unter Benutzung von (12) zu genaueren Aussagen über \bar{r} . Nach $\sqrt{\gamma \bar{r}}$ aufgelöst gibt (12):

$$\sqrt{\gamma \bar{r}} = \frac{\pi}{2} \left\{ \frac{D(q_{\text{Tr}} - q_{\text{Kr}})}{\sqrt{\frac{m}{2\pi kT} (p_{\text{flüssig}} - p_{\text{fest}})}} \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (14)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ist bekannt; denn $D(q_{\text{Tr}} - q_{\text{Kr}})$ wurde in den vergangenen Paragraphen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, und die Differenz der Kaliumdampfdrucke (dreidimensional) läßt sich aus Tabellenwerken entnehmen. Allerdings ist in den Tabellen-

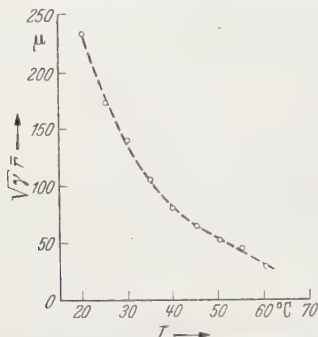


Fig. 7. $\sqrt{\gamma \bar{r}}$ (\sim mittlere Diffusionsreichweite, da wahrscheinlich $\gamma \sim 1$) bei verschiedenen Temperaturen T .

werken nur $p_{\text{flüssig}}$ als Funktion der Temperatur angegeben. Daraus läßt sich jedoch p_{fest} berechnen; denn beim Schmelzpunkt sind p_{fest} und $p_{\text{flüssig}}$ gleich groß, und die Temperaturableitungen ihrer Logarithmen unterscheiden sich wegen der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung um die Größe $Q_s/R T_s$, wobei Q_s die Schmelzwärme und T_s die Schmelztemperatur des Kaliums ist.

In Fig. 7 ist $\sqrt{\gamma \bar{r}}$ als Funktion der Temperatur wiedergegeben. Der Adsorptionskoeffizient $\gamma \leq 1$ ist für unseren Fall nicht bekannt. Doch liegen gute Gründe

vor, $\gamma = 1$ zu setzen. Beispielsweise findet man bei Adsorption verschiedener Dämpfe auf arteigener Unterlage stets Werte zwischen 0,9 und 1 [13]. Auch bei Adsorption der Alkalimetalle auf heißem Wolfram wurde $\gamma = 1$ gefunden [15]. Merklich kleinere γ -Werte scheinen nur bei Edelgasen vorzuliegen, was ihrer Reaktionsträgheit wegen ja auch unmittelbar verständlich ist [14]¹.

Wenn man $\ln \sqrt{\gamma \bar{r}}$ über $1/T$ aufträgt, liegen die Meßpunkte auf einer Geraden. Das ist nicht verwunderlich, da die Oberflächendiffusion und das Verdampfen aus der Adsorptionsphase durch BOLTZMANN-Faktoren $e^{-\epsilon/kT}$ geregelt werden. Übrigens folgt aus der exponentiellen Temperaturabhängigkeit vom \bar{r} nach (10) auch eine solche für die mittlere Verweilzeit τ , ein Resultat, das beispielsweise FRENKEL [9] aus theoretischen Überlegungen folgerte.

§ 8. Der Aggregatzustand der Tr und Kr.

In diesem Paragraphen soll gezeigt werden, daß die Kr festes (metallisches) und die Tr flüssiges (unterkühltes) Kalium sind.

¹ Nachtrag bei der Korrektur. Inzwischen wurde γ gemessen. Wir fanden $0,95 \leq \gamma \leq 1$.

Wenn man eine Küvette, die Kr enthält, erwärmt, beobachtet man bei $63,5^\circ\text{C}$, daß die Kr ihre kantige Form verlieren und kreisrund werden: sie schmelzen. Damit ist erwiesen, daß die Kristallsubstanz festes metallisches Kalium (Schmelzpunkt $63,5^\circ\text{C}$) ist.

Nun erinnern wir daran, daß $D(\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}})$ mit wachsender Temperatur kontinuierlich kleiner wird und genau bei $63,5^\circ\text{C}$ verschwindet. Das ist bezeichnend dafür, daß die Phase (= Aggregatzustand) der Tr und die Kristallphase im Schmelzpunkt koexistent sind. Andererseits koexistieren bei $63,5^\circ\text{C}$ auch festes (= Kr) und flüssiges Kalium. Daher stellt die Tröpfchenphase unterkühltes flüssiges Kalium dar.

Es ist gut, sich die Verhältnisse an einem $p^{(2)}(T)$ -Diagramm zu veranschaulichen ($p^{(2)}$ = zweidimensionaler Lösungsdruck, der die Atome aus dem Kr- oder Tr-Verband in die Adsorptionsphase treibt). Obwohl der Verlauf von $p^{(2)}(T)$ nur qualitativ bekannt ist, erlaubt ein solches Diagramm eine Reihe experimentell durchführbarer Vorgänge zu diskutieren. Wir tragen dazu $p^{(2)}$ über T auf (Fig. 8). Der Ast BO gibt $p^{(2)}$ für festes, OC für flüssiges und AO für unterkühltes flüssiges Kalium wieder. Bei Zimmertemperatur liegt ein Tr auf dem Ast AO , ein Kr auf dem BO -Ast. Erwärmt man beides, so wird die $p^{(2)}$ -Differenz kleiner. Bei $63,5^\circ\text{C}$ verschwindet sie.

Es folgen verschiedene Experimente, die sich unmittelbar mit dem $p^{(2)}(T)$ -Diagramm verstehen lassen.

Wenn man genügend tief abkühlt, erstarren die Tr. Sie springen vom AO - auf den BO -Ast. Erwärmt man wieder auf Zimmertemperatur, bleiben sie auf dem BO -Ast. Erst wenn man kurzzeitig über den Schmelzpunkt erwärmt und wieder auf Zimmertemperatur abkühlt, rutschen sie zurück auf den AO -Ast in die unterkühlte flüssige Phase.

Genau das ließ sich experimentell verifizieren. Dazu wurde an einem Kondensat, das bei Zimmertemperatur hergestellt wurde, die Hofbildung verfolgt. In Fig. 9 ist Φ^2 über t aufgetragen. 5,5 min nach Herstellung

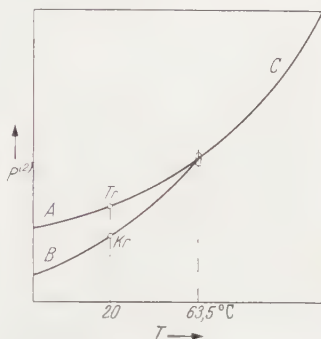


Fig. 8. Der zweidimensionale Lösungsdruck als Funktion der Temperatur (schematisch).

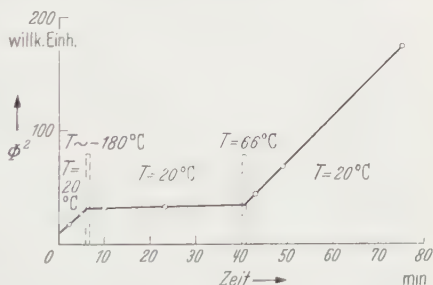


Fig. 9. Eine Schicht wird bei Zimmertemperatur hergestellt, zur Zeit $t = 5,5$ min kurzzeitig auf die Temperatur der flüssigen Luft, und zur Zeit $t = 40$ min kurzzeitig auf 66°C gebracht. Aufgetragen ist Φ^2 über t .

des Kondensates wurde die Küvette für 1 min in flüssige Luft getaucht und wieder auf Zimmertemperatur gebracht. Man stellt dann fest, daß sich Φ^2 nun praktisch¹ nicht mehr ändert, da die Tr und Kr im gleichen Aggregatzustand sind, also $(\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}}) = 0$. Nach 40 min wird die Küvette kurzzeitig in ein Wärmebad von $T_w = 66^\circ \text{C}$ getaucht und wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt. Jetzt läuft die Hofbildung weiter, denn die erstarrten Tr sind auf den oberen Ast zurückgekehrt.

Der Versuch wurde mehrfach wiederholt und dabei lediglich die Temperatur des Wärmebades T_w von mal zu mal geändert. Man stellt dann fest: Nur wenn $T_w \geq 63,5^\circ \text{C}$ gewählt wird, läuft die erstarrte Hofbildung weiter.

Eine weitere Stütze erhält die Deutung durch das $p^{(2)}(T)$ -Diagramm durch folgenden Versuch: Ein bei Zimmertemperatur hergestelltes Kondensat I mit genügend großen Höfen wird kurzzeitig in flüssige Luft getaucht und wieder auf Zimmertemperatur gebracht. Darauf wird erneut Kalium gedampft (Kondensat II), das in den Höfen als Tr kondensiert. Diese neuen Tr werden nun nicht mehr nur vom Zentralkristall, sondern ebenso von den alten, inzwischen erstarrten Tr (Kondensat I) aufgesogen (Abb. 4a). Wenn man auf einen Hof aufdampft, ohne vorher kurzzeitig abzukühlen, saugen nur die Zentralkristalle (Abb. 4b).

Alle hier mitgeteilten Untersuchungen zeigen somit, daß die Kristallsubstanz festes (metallisches), die Tröpfchensubstanz hingegen flüssiges (unterkühltes) Kalium ist. Damit ist eine andere naheliegende Deutung widerlegt, zu der man durch Kondensate vom Aussehen der Abb. 2 leicht verführt wird (vgl. [11]). Danach sollen die verschiedenen „Randkrümmungen“ der kleinen Tr und der großen Zentralkristalle zu verschiedenen Flächendichten ϱ_{Tr} und ϱ_{Kr} führen, im übrigen aber Tr und Kr im gleichen Aggregatzustand sein. BRANDES [8] hat nämlich (analog zum entsprechenden dreidimensionalen Fall) gezeigt, daß der zweidimensionale Lösungsdruck $p^{(2)}$ kleiner Tr mit der Randkrümmung zunimmt. Daher müssen die kleinen Tr zugunsten der großen verschwinden. Tatsächlich wird aber dieser von der Tröpfchenkrümmung herrührende Effekt ganz durch die von den verschiedenen Aggregatzuständen hervorgerufene Hofbildung verdeckt. Daß er trotzdem vorhanden ist, zeigen die Abb. 1a, 1b und 1c. Man sieht deutlich, daß die kleinen Tr zugunsten der großen verschwinden¹. Allerdings geht diese Umwandlung viel langsamer vor sich als die Hofbildung um einen Kristall herum.

¹ Eine kaum merkliche Zunahme von Φ^2 zwischen $t = 5,5 \text{ min}$ und $t = 40 \text{ min}$ ist auf die Abhängigkeit des $p^{(2)}$ -Wertes von der Tröpfchengröße zurückzuführen, die weiter unten diskutiert wird.

§ 9. Kondensationskerne und Erstarrungstemperatur.

Man möchte wissen, warum das Kalium in Form von Tr und Kr kondensiert. Warum bilden sich beispielsweise keine zusammenhängenden Schichten? Diese Frage führt auf die „Kondensationskerne“, deren Bedeutung aus folgendem Versuch hervorgeht:

a) Ein Kondensat wird hergestellt und nach 5 min photographiert (Abb. 5 a).

b) Das Kalium wird wieder abgedampft. Nach mehrfachem Hin- und Herdestillieren wird schließlich wieder

c) an der gleichen Stelle wie in a) Kalium aufgedampft und nach 5 min photographiert (Abb. 5 b).

Vergleicht man die beiden sehr ähnlichen Mikroaufnahmen Abb. 5 a und 5 b miteinander, so stellt man fest: Die Kr und die Tr erscheinen (mit wenigen Ausnahmen) in beiden Fällen an den gleichen Stellen der Küvette. Ob an einer Stelle ein Kr (Tr) erscheint oder nicht, hängt also nur von der Quarzunterlage ab: An dieser Stelle sitzt ein „Kristallkern“ (Tröpfchenkern). Trotz mehrfachem Überdestillieren des Kaliums sind die Kerne haften geblieben.

Zwischen den Kristallkernen und den Tröpfchenkernen besteht kein wesentlicher Unterschied. Es läßt sich nämlich jedem individuellen Kern K eine ganz bestimmte, für ihn charakteristische „Erstarrungstemperatur“ T_K zuschreiben. Wenn ein Tr, das sich an diesem Kern gebildet hat, einmal im Laufe seiner Geschichte kälter als T_K wird, erstarrt es. Stellt man das Kondensat von vornherein bei Temperaturen $T < T_K$ her, so erscheint an diesem Kern ein Kristall ($K = \text{Kristallkern}$). Liegt die Herstellungstemperatur über T_K , so entsteht an diesem Kern ein Tr ($K = \text{Tröpfchenkern}$).

Um das näher zu begründen, wird ein bei Zimmertemperatur hergestelltes Kondensat gleich nach der Herstellung kurzzeitig in ein Kältebad getaucht und etwa 5 min später photographiert. Die Abb. 5 c, 5 d und 5 e gehören zu Kältebadtemperaturen von 8,9°, 6,1° und 4,6° C und geben genau die gleiche Küvettenstelle wie in Abb. 5 a wieder. Wie man sieht, nimmt die Kristallzahl mit sinkender Temperatur rapide zu.

Genau dieses Verhalten ist natürlich zu erwarten. Denn die Tr des bei Zimmertemperatur hergestellten Kondensates werden als unterkühlte Flüssigkeit bei Abkühlung irgendwann einmal erstarren. Bei geringer Temperatursenkung werden es nur vereinzelte Tr sein, bei stärkerer Abkühlung entsprechend mehr. Die erstarrten Tr wachsen dann auf Kosten der sie umgebenden noch nicht erstarrten durch Hofbildung. Die bei allmählicher Abkühlung eines Tr um ihn herum einsetzende Hofbildung dient als bequemes Kriterium für die Erstarrung dieses Tr. Der Zeitpunkt des Erstarrens läßt sich sehr genau festlegen,

da nach (8) zu Beginn der Hofbildung Φ etwa proportional zu \sqrt{t} ist. Die Zunahme des Hofdurchmessers $d\Phi/dt$ ist daher proportional zu $1/\sqrt{t}$, also am Beginn der Hofbildung ($t \rightarrow 0$) sehr groß. Dieser plötzliche Beginn der Hofbildung ist sehr eindrucksvoll. Beim Ablauf eines mit einem Zeitraffer aufgenommenen Films (1 Bild/sec) sieht man den Hof förmlich aufspringen.

Daß jedem Kern eine Erstarrungstemperatur zuzuordnen ist, ließ sich wie folgt nachweisen: Man vergleiche das bei Zimmertemperatur

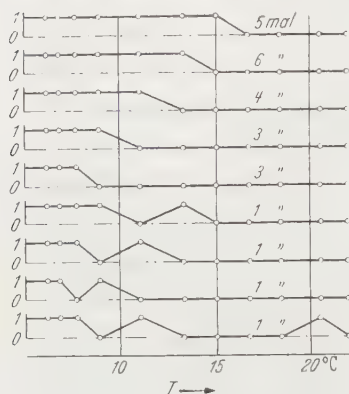


Fig. 10. An 25 willkürlich ausgewählten Kernen wird die Erstarrung der an ihnen kondensierten, unterkühlten flüssigen Tr untersucht. Als Funktion der kältesten Temperatur T , auf die der Kern abgekühlt wurde, ist aufgetragen, ob er als Kristall- oder Tröpfchenkern wirkt (1 oder 0).

hergestellte, niemals abgekühlte Kondensat (Abb. 5a) mit dem Kondensat, das kurzzeitig auf $8,9^\circ\text{C}$ abgekühlt wurde (Abb. 5c). Alle in dem ersten Kondensat (Abb. 5a) vorhandenen Kristalle sind auch in dem zweiten (Abb. 5c) vorhanden. Die auf Abb. 5c neu hinzugekommenen Kr rühren von Tr mit Erstarrungstemperaturen zwischen $8,9$ und 20°C her. So kann man fortfahren: Alle in Abb. 5c ($T = 8,9^\circ\text{C}$) vorhandenen Kr lassen sich in Abb. 5b ($T = 6,1^\circ\text{C}$) wiederfinden. Die neu hinzugekommenen Kr sind ehemalige Tr mit Erstarrungstemperaturen zwischen $6,1$ und $8,9^\circ\text{C}$.

Insgesamt wurde 11 Kondensate in dieser Weise untersucht, die sämtlich bei 23°C hergestellt wurden. Sie wurden kurzzeitig auf $6,1$, $6,7$, $7,6$, $8,9$, $11,0$, $13,4$, $15,0$, $16,8$, $18,5$, $20,5$ bzw. $22,0^\circ\text{C}$ abgekühlt. Dann wurden nacheinander 25 Kerne willkürlich ausgewählt und festgestellt, bei welchen Temperaturen sich Tr und bei welchen Temperaturen sich Kr an diesen Kernen gebildet haben. Das Resultat ist in Fig. 10 wiedergegeben. Als Abszisse ist die kälteste Temperatur aufgetragen, die der Kern angenommen hat. Durch den Ordinatenwert 1 oder 0 wird ausgedrückt, ob bei dem betreffenden Kern ein Kr oder ein Tr vorliegt. Beispielsweise bedeutet die obere Kurve, daß 5 der 25 ausgewählten Kerne unterhalb von 15°C als Kristallkern und oberhalb von $16,8^\circ\text{C}$ als Tröpfchenkern fungieren. Diese 5 Kerne haben also Erstarrungstemperaturen zwischen $15,0$ und $16,8^\circ\text{C}$.

Fälle der Art, daß ein Kern, der bei einer Temperatur T_1 als Kristallkern vorgefunden wurde, bei einer Temperatur $T_2 < T_1$ noch einmal als Tröpfchenkern erscheint, sind zwar relativ selten, kommen aber vor (die unteren 4 Kurven der Fig. 10). Die Erstarrungstemperatur ist also mindestens bei einem Teil der Kerne nicht scharf. Es gibt ein Erstar-

rungsintervall um eine mittlere Erstarrungstemperatur herum. Nach Fig. 10 kann dieses Intervall allerdings nur selten breiter als etwa 2° sein.

Die Erstarrungstemperatur eines am Kerne K kondensierten Tr hängt nicht von der Größe dieses Tr ab. Um das zu zeigen, kühlt man so lange ab, bis das bei K kondensierte Tr erstarrt. Um das Tröpfchen beginnt eine Hofbildung. Dann erwärmt man kurzzeitig über den Schmelzpunkt. Das erstarrte Tr, das wegen der Hofbildung gewachsen ist, schmilzt dabei zu einem Tr mit größerem Radius als ursprünglich. Jetzt kühlt man erneut ab, bis das größere Tr wieder erstarrt (Erstarrungskriterium: Weiterwachsen des Hofes). Man findet so genau die gleiche Erstarrungstemperatur wie bei der ersten Abkühlung mit dem kleinen Tr.

Wir fassen zusammen: Die Quarzunterlage ist mit Kernen besät. Mit jedem Kern verknüpft ist eine verhältnismäßig scharf definierte Erstarrungstemperatur. Diese Temperatur ist also dem an der Quarzunterlage festhaftenden Kern eingeprägt. Daraus folgt übrigens, daß das Erstarren des Tr nicht irgendwo im Tröpfcheninnern, sondern an der Grenzfläche Quarz — Kalium beginnt.

Um festzustellen, wie die Erstarrungstemperaturen über die Temperaturskala verteilt sind, wurde an verschiedenen Aufnahmen von der Art der Abb. 5 die mittlere Kristallkernzahl pro Fläche bestimmt. Diese Kristallkernflächendichte ist in Fig. 11 a über der Temperatur T aufgetragen. Gemäß der Abb. 5 nimmt diese Flächendichte mit fallender Temperatur rasch zu, erreicht aber schließlich bei etwa 0°C einen konstanten Wert, weil dann alle Kerne Kristallkerne sind. Die Ableitung dieser Kurve gibt die gesuchte Häufigkeitsverteilung der Erstarrungstemperaturen (Fig. 11 b). Die meisten Erstarrungstemperaturen liegen danach zwischen 0 und 6°C , d.h. etwa 60° unter dem Schmelzpunkt des kompakten Materials. Die Verteilungsfunktion Fig. 11 b ist natürlich

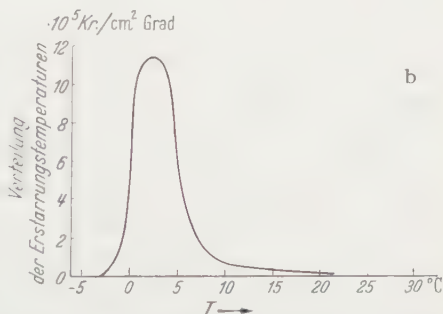
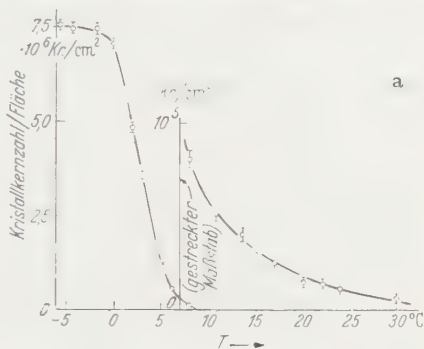


Fig. 11a u. b. a Anzahl der Kristallkerne pro Fläche als Funktion der tiefsten Temperatur T , auf die das Kondensat einmal abgekühlt war. b Die Häufigkeitsverteilung der Erstarrungstemperaturen: Zahl der Kerne pro Fläche, deren Erstarrungstemperatur zwischen T und $T + 1^\circ \text{C}$ liegt (Ableitung der Fig. 11a).

nur für die von uns näher untersuchte Küvette bezeichnend. Beispielsweise lagen in einer zweiten Küvette die meisten Erstarrungstemperaturen um 30°C herum. Um Hofbildungserscheinungen zu beobachten, durfte man ein Kondensat in dieser Küvette daher niemals unter etwa 35°C abkühlen.

Abschließend soll noch die am Anfang dieses Paragraphen aufgeworfene Frage beantwortet werden: Warum bilden sich keine zusammenhängenden Schichten sondern Tr und Kr? Nach FRENKEL [9] hat man die Entstehung einer homogenen Aufdampfschicht wie folgt zu verstehen. Zu Beginn des Aufdampfens werden aus der Dampfphase pro Zeit und Fläche ν Atome adsorbiert. Nach einer mittleren Verweilzeit τ verdampfen die adsorbierten Atome wieder. Bei nicht zu großen Aufdampfgeschwindigkeiten kommt es so zu einem Gleichgewicht mit einer weniger als monoatomaren Flächendichte $\varrho = \nu \cdot \tau$. Die adsorbierten Atome sind beweglich. Sie werden sich daher teilweise zu Atomzwillingen vereinen, die eine längere Verweilzeit als die Einzelatome aufweisen. Steigert man allmählich ϱ durch Vergrößerung der Aufdampfgeschwindigkeit ν , so wird bei einer kritischen Flächendichte ϱ_0 der Zwillinganteil so groß, daß mehr Atome einfallen als wieder verdampfen. Dann entsteht eine zusammenhängende Aufdampfschicht mit wachsender Schichtdicke.

Auf die Bildung unserer Tröpfchenschichten trifft diese Vorstellung sicher nicht zu; denn wir haben es ja ganz entschieden mit Oberflächenkernen zu tun, von denen in der FRENKELSchen Theorie nicht die Rede ist. An den Kernen bilden sich Tr. In dem kernfreien Gebiet zwischen den Tr müßten aber die FRENKELSchen Vorstellungen anwendbar sein. Warum bildet sich dort trotz der großen Aufdampfgeschwindigkeit während der Herstellung des Kondensates keine zusammenhängende Schicht? Antwort: Die Tr an den Kernen saugen aus dem Zwischengebiet mittels Oberflächendiffusion soviel adsorbierte Atome weg, daß die Belegung dort niemals die kritische Flächendichte ϱ_0 erreicht. Diese Aussage ließe sich unter Verwendung der in dieser Arbeit gemessenen Massenstromstärke $D(\varrho_{\text{Tr}} - \varrho_{\text{Kr}})$ quantitativ begründen, doch soll an dieser Stelle darauf verzichtet werden (vgl. auch [14]).

Anhang.

Berechnung der mittleren Diffusionsreichweite \bar{r} .

Auf einer Oberfläche befinde sich ein einziger Tropfen mit dem sehr kleinen Radius $r_0 \ll \sqrt{\tau D}$. Am Tröpfchenrand $r = r_0$ herrscht dann bei vorgegebener Temperatur die Flächendichte $\varrho = \varrho_{\text{Tr}}$. Für große r geht $\varrho(r)$ nach Null, wenn angenommen wird, daß nichts aus der Dampfphase adsorbiert wird (d. h. Dampfdichte = 0). Im stationären Zustand strömen

dann die Atome vom Tröpfchen aus entlang der Oberfläche, bis sie schließlich in die Dampfphase übergehen.

Als Lösung der Gl. (3) für $\varrho(r)$ findet man in diesem Fall:

$$\varrho(r) = \varrho_{\text{Tr}} \frac{H_0^{(1)}(i r / \sqrt{\tau D})}{H_0^{(1)}(i r_0 / \sqrt{\tau D})} \quad \text{für} \quad r \geq r_0.$$

In einem Ring $2\pi r \cdot dr$ außerhalb des Tr befindet sich die Masse: $dm = 2\pi r \cdot dr \cdot \varrho(r)$. Die Wahrscheinlichkeit dw , daß ein Atom, das bis zu diesem Ring diffundiert ist, aus diesem Ring verdampft, ist:

$$dw = dm / \int_{r_0}^{\infty} dm.$$

Als mittlere Diffusionsreichweite \bar{r} definieren wir:

$$\bar{r} = \int_{r_0}^{\infty} r dw = \sqrt{\tau D} \frac{\int_{r_0}^{\infty} y^2 H_0^{(1)}(i y) dy}{\int_{r_0}^{\infty} y H_0^{(1)}(i y) dy},$$

wobei wir die untere Grenze in den Integralen Null setzen dürfen, weil der Tröpfchenradius r_0 sehr viel kleiner als $\sqrt{\tau D}$ sein soll.

Zur Berechnung der beiden Integrale führt man die modifizierte BESSEL-Funktion zweiter Art: $K_0(y)$ ein:

$$K_0(y) = i \frac{\pi}{2} H_0^{(1)}(i y).$$

In mathematischen Formelsammlungen (z.B. „Integraltafeln“, 2. Teil, S. 199, Springer 1950) findet man:

$$\int_0^{\infty} e^{-ay} K_0(y) dy = (\arcsin a) / (1 - a^2)^{1/2} \quad 0 \leq a \leq 1.$$

Differenziert man beide Seiten ein- bzw. zweimal partiell nach a und setzt dann $a=0$, so ergibt sich:

$$\int_0^{\infty} y K_0(y) dy = 1 \quad \text{bzw.} \quad \int_0^{\infty} y^2 K_0(y) dy = \pi/2$$

und damit

$$\bar{r} = \frac{\pi}{2} \sqrt{\tau D}.$$

Für Anregung und fördernde, hilfsbereite Unterstützung bin ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. FLEISCHMANN zu großem Dank verpflichtet. Dank gebührt auch Herrn Dipl.-Phys. H. DEICHSEL für die Herstellung der Küvette.

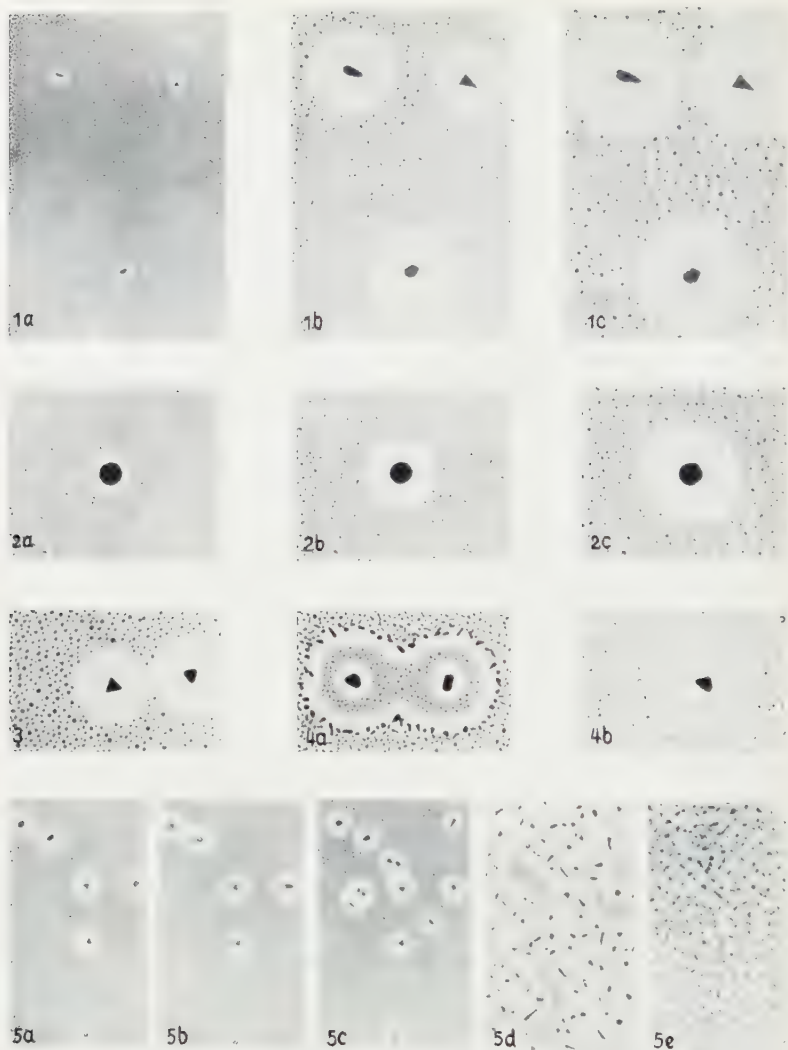


Abb. 1a—c. Ein und dasselbe Kondensat. a 1,5 min; b 64 min; c 120 min nach der Herstellung.

Abb. 2a—c. Die Hofbildung um einen rotationssymmetrischen Zentralkristall mit praktisch konstantem Durchmesser. a 2,9 min, b 29 min, c 99,1 min nach Herstellung des Kondensates.

Abb. 3. Beispiel für einen Kristall mit Dreiecksgrundfläche.

Abb. 4a u. b. a Ein Kondensat mit großen Höfen wird eingefroren, wieder erwärmt und zusätzlich mit Kalium bedampft. b Ein Kondensat mit großen Höfen wird zusätzlich mit Kalium bedampft, ohne vorher eingefroren worden zu sein.

Abb. 5a—e. a und b Zwei verschiedene Kondensate an ein und derselben Küvettenstelle. c, d u. e Drei weitere Kondensate an derselben Küvettenstelle. Die Kondensate wurden nach ihrer Herstellung kurzzeitig in Kältebäder von 8,9, 6,1 und 4,6° C getaucht.

Vergrößerung 200:1.

Literatur.

- [1] VOLMER, M., u. J. ESTERMANN: Z. Physik **7**, 13 (1921). — [2] ESTERMANN, J.: Z. phys. Chem. **106**, 403 (1923). — [3] VOLMER, M., u. G. ADHIKARI: Z. Physik **35**, 170 (1926). — [4] VOLMER, M., u. G. ADHIKARI: Z. phys. Chem. **119**, 46 (1926). — [5] BOSWORTH, R. CL.: Proc. Roy. Soc. Lond. **150**, 58 (1935). — [6] BOSWORTH, R. CL.: Proc. Roy. Soc. Lond. **154**, 112 (1936). — [7] DRECHSLER, M.: Phys. Verh. **4**, H. 6, 63 (1953). — [8] BRANDES, H.: Z. phys. Chem. **126**, 196 (1927). — [9] FRENKEL, J.: Z. Physik **26**, 117 (1924). — [10] ESTERMANN, J.: Z. Physik **33**, 320 (1925). — [11] WEGENER, H.: Phys. Verh. **4**, H. 20, 20 (1953). — [12] CASSEL, H.: Ergebn. exakt. Naturw. **6** (1927). — [13] VOLMER, M.: Kinetik der Phasenbildung. Dresden u. Leipzig 1939. — [14] EUCKEN, A.: Naturwiss. **25**, 209 (1937). — [15] TAYLOR, J. B., and J. LANGMUIR: Phys. Rev. **44**, 423 (1933).

Erlangen, Physikalisches Institut der Universität.

Dielektrische Anomalie wasserhaltiger Kristalle mit und ohne Strukturumwandlung.

Von

K. H. HELLWEGE und U. JOHNSEN.

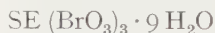
Mit 4 Figuren im Text.

(Eingegangen am 13. Juli 1954.)

Die Dielektrizitätskonstanten von gepulvertem $\text{Pr}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$, von Einkristallen des isomorphen $\text{Di}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ in Richtung ihrer sechszähligen Achse und senkrecht dazu, sowie von Einkristallen des $\text{Pr}_2\text{Zn}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich von 14 bis 250 °K wurden bei einer Frequenz von 380 kHz gemessen. Bei den Bromaten zeigt sich zwischen 50 und 75 °K ein Sprung im Verlauf der Dielektrizitätskonstanten, welcher der Richtung senkrecht zur Kristallachse zugeordnet ist. Eine am Doppelnitrat bei 250 °K beobachtete Anomalie wird nicht durch eine Strukturumwandlung, sondern durch Lösungsmiteileinschlüsse im Innern der Kristalle verursacht.

I. Einleitung.

Die eingehend untersuchten Kristallspektren der Bromate des Neodyms und Praseodyms [1] sowie des Europiums [2] der Zusammensetzung¹



zeigen im Temperaturintervall von 60 bis 85 °K auffällige Veränderungen. Diese werden auf Änderungen in der Struktur des Kristallgitters zurückgeführt, d.h. auf Änderungen des auf das Ion wirkenden elektrischen Kristallfeldes [1], [2]. Da das Kristallfeld zum größten Teil von den Dipolmomenten der Wasserhülle der Ionen herrührt, müßte sich eine Änderung in der Struktur auch in der Dielektrizitätskonstante bemerkbar machen. Deswegen wurde die Dielektrizitätskonstante von gepulvertem Praseodymbromat sowie von Einkristallen des isomorphen Didymsalzes als Funktion der Temperatur zwischen 14 und 250 °K bei einer Frequenz von 380 kHz gemessen. Zum Vergleich wurde die Dielektrizitätskonstante von Praseodym-Doppelnitrat der Zusammensetzung $\text{Pr}_2\text{Zn}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$ untersucht. Diese Substanz zeigt in dem ganzen untersuchten Temperaturbereich keine Änderung des Absorptionsspektrums.

II. Versuchsanordnung und Meßverfahren.

Bei dem angewendeten Verfahren wird die Dielektrizitätskonstante aus Kapazitätsmessungen berechnet, wobei die Kapazität des mit der

¹ SE steht an Stelle des dreiwertigen Ions der entsprechenden Seltenen Erde.

Substanz gefüllten Kondensators nur wenige Pico-Farad beträgt. Aus diesem Grunde wird zur Messung die Schwebungsmethode benutzt, mit der sich ohne großen Aufwand eine ausreichende Meßgenauigkeit erzielen läßt. Zwei selbsterregte Hochfrequenzschwingkreise werden auf gleiche Frequenz abgestimmt. Darauf wird dem Kondensator des einen Kreises die zu messende Kapazität parallel geschaltet. Die zur neuerlichen Abstimmung auf Frequenzgleichheit beider Kreise notwendige Kapazitätsänderung wird an einem geeichten Kondensator abgelesen und ergibt die unbekannte Kapazität. Bei der benutzten Frequenz von 380 kHz liegen die Meßfehler bei $\pm 1 \cdot 10^{-2}$ pF.

Am Boden eines der bekannten Kühltöpfe mit Strahlungsschutz befindet sich der Meßkondensator. Bei den Untersuchungen an Pulvern ist dies ein Zylinderkondensator, während zur Messung an Einkristallen ein Dreiplattenkondensator (Fig. 1) benutzt wird. Gegenüber einem normalen Zweiplattenkondensator hat er den Vorteil, daß er ohne Isolationschwierigkeiten an beiden äußeren Platten gekühlt werden kann. Außerdem werden weitgehend Streufelder vermieden, die sich bei einem Zweiplatten-

kondensator zwischen seiner nicht geerdeten Platte und dem ihn eng umgebenden Zylinder des Kühlgefäßes ausbilden würden. Die Zuleitung zur mittleren Kondensatorplatte ist gleichzeitig als Schaltkontakt für einen Schalter ausgebildet, mit dem der Kondensator mit Hilfe eines Elektromagneten an den Schwebungssummeer zur Kapazitätsmessung an und abgeschaltet wird. Alle beweglichen Teile des Schalters befinden sich in einer auf gleichem Potential befindlichen Abschirmhaube, so daß die durch den Schaltvorgang verursachten Kapazitätsänderungen kleiner als $2 \cdot 10^{-2}$ pF bleiben. Der leere Kondensator hat bei einem Plattenabstand von 1,5 mm und einem Durchmesser der äußeren und mittleren Kondensatorplatte von 20 bzw. 15 mm eine Kapazität von etwa 4 pF.

Zur Messung des gepulverten Praseodymbromates wurde dasselbe Präparat benutzt, an dem die Umwandlung spektroskopisch beobachtet worden war. Dagegen sind die Untersuchungen an Einkristallen am isomorphen Didymbromat vorgenommen worden. Die Kristalle wurden

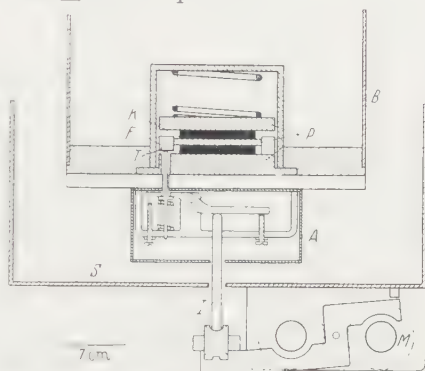


Fig. 1. Dreiplattenkondensator. *P* Kondensatorplatten, *K* Kristallplatte, *F* Führung aus Trolitul für mittlere Kondensatorplatte, *T* Schaltkontakt, *A* Abschirmhaube des Schalters, *I* Stift aus Trolitul, *M* Schaltmagnet, *B* Kühlbehälter des Kühltopes zur Aufnahme der Kühlflüssigkeit, *S* Strahlungsmantel des Kühltopes.

aus wäßriger Lösung gezüchtet. Nach einer Zeit von 4 bis 6 Wochen war die Größe der Kristalle ausreichend zur Anfertigung der für die Messung benötigten Kristallscheiben von 12,5 mm Durchmesser und 1,5 mm Dicke. Die Kristallplatten wurden bei der Herstellung auf einer Mattglasscheibe geschliffen. Als Schleifmittel diente die gesättigte Lösung des Salzes. Die Differenz zwischen größter und kleinster Höhe der Scheiben betrug $4 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-1}$ mm bei einer Dicke der Scheiben von 1,0 bis 1,5 mm. Größter und kleinster Durchmesser der Scheiben unterschieden sich um etwa $5 \cdot 10^{-2}$ mm. Die fertiggeschliffenen Kristallscheiben wurden in Gegenwart von etwas Chlorkalzium einige Tage getrocknet und dann an den Flächen versilbert, die an den Kondensatorplatten anlagen.

Im Vakuum zersetzen sich die Bromate bei Zimmertemperatur sehr schnell, wobei ihre Dielektrizitätskonstante stark abnimmt. Daher wurde bei der Messung der Kühltopf *vor* dem Evakuieren auf 250 °K abgekühlt. Bei dieser Temperatur und allen tieferen Temperaturen blieb die Dielektrizitätskonstante der Kristalle auch im Vakuum konstant und ergab bei verschiedenen nacheinander durchgeführten Messungen an den gleichen Kristallplatten dieselben Werte der Dielektrizitätskonstanten. Verwitterungserscheinungen ließen sich an den Kristallen nicht feststellen, auch nachdem sie viele Stunden im Vakuum waren. Bei der Messung wurde die jeweils gewünschte Temperatur im Kühltopf eingestellt und so lange aufrecht erhalten, bis sich die von der Temperatur des Dielektrikums abhängige Kapazität des Kondensators nicht mehr änderte. Der Temperatenausgleich zwischen Kühltopf und Kristall war bei den Messungen des Kristallpulvers nach etwa 45 min, bei den Messungen der Einkristalle nach etwa 20 min vollzogen. Die Durchmessung des gesamten vermessenen Temperaturbereiches dauerte also viele Stunden.

Die bei der Messung benutzten kreisrunden Kristallscheiben hatten einen kleineren Durchmesser als die ebenfalls kreisförmigen Kondensatorplatten (Fig. 1). Der Kondensator war also nur in seinem zentralen Teil gefüllt. Aus diesem Grunde mußten zur Berechnung der Dielektrizitätskonstanten aus den gemessenen Kapazitätswerten zwei Messungen an zwei verschiedenen Plattenpaaren gleicher Achsenrichtung und gleicher Dicke d , aber verschiedener Fläche F und F' vorgenommen werden. Die Fläche F' war etwa zehnmal kleiner als die Fläche F . Aus der Differenz der beiden gemessenen Kapazitätswerte C und C' erhält man die Dielektrizitätskonstante

$$\epsilon = 1 + \frac{d}{\epsilon_0} \frac{C - C'}{F - F'}$$

Weil das Dielektrikum nur den zentralen Teil des Kondensators ausfüllt, ist bei der Berechnung angenommen, daß sich die Kristallscheiben im

homogenen Feld befinden. Durch diese Differenzbildung fallen die Streufelder des Kondensators sowie die beim An- und Abschalten des Kondensators an den Schwebungssumme auftretenden Kapazitätsänderungen heraus. Es ist zu beachten, daß die Absolutwerte der Dielektrizitätskonstanten durch die unvermeidbaren Einschlüsse von Mutterlauge in den Kristallen etwas verfälscht sind.

Ergebnisse.

Die gemessenen Werte der Dielektrizitätskonstante sind in den Fig. 2—4 dargestellt. In dem vermessenen Temperaturbereich von

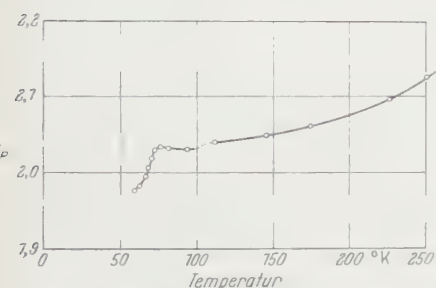


Fig. 2. Dielektrizitätskonstante des gepulverten Praseodymbromates.

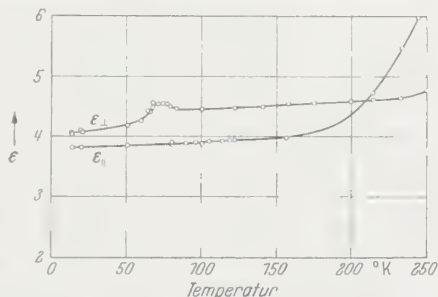


Fig. 3. Dielektrizitätskonstante ϵ_{\perp} und ϵ_{\parallel} des Didymbromates senkrecht und parallel zur Symmetrieachse.

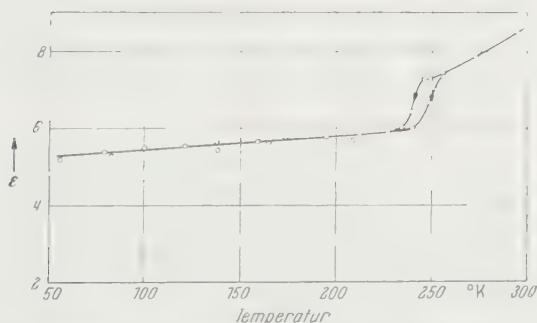


Fig. 4. Dielektrizitätskonstante von Praseodymzinknitrat parallel zur dreizähligen Achse gemessen.

59 bis 250 °K fällt die Dielektrizitätskonstante ϵ_p des gepulverten Praseodymbromates mit sinkender Temperatur ständig ab (Fig. 2). Im Gebiet der optisch beobachteten Umwandlung zeigen sich im Kurvenverlauf zwei Stufen. Die kleinere liegt zwischen 95 und 110 °K. Darauf folgt nach einem leichten Anstieg der Dielektrizitätskonstanten gegen tiefere Temperaturen ein Maximum bei 76 °K und dann ein zweiter steiler Abfall.

Bei den Messungen an Einkristallen des Didymsalzes wurde der Temperaturbereich nach tiefen Temperaturen auf 14 °K (fester Wasser-

stoff) erweitert. Gemessen wurden die Werte der Dielektrizitätskonstanten ϵ_{\parallel} und ϵ_{\perp} in Richtung der hexagonalen Kristallachse und senkrecht dazu (Fig. 3). Es zeigt sich, daß der am Pulver beobachtete steile Abfall der Richtung senkrecht zur Achse zugehört. Das Maximum bei 76 °K des dem Abfall in Richtung sinkender Temperatur vorausgehenden Buckels von ϵ_{\parallel} liegt bei derselben Temperatur wie beim Pulver. Nach einem steilen Abfall um 8% fällt ϵ_{\perp} unterhalb 52 °K in dem vermessenen Temperaturbereich nur noch wenig mit sinkender Temperatur ab.

Die Kurve ϵ_{\parallel} verläuft dagegen geradlinig durch den Bereich der optisch beobachteten Strukturänderung¹. Eine Zuordnung der am Pulver beobachteten Stufe bei etwa 100 °K zu einer Stufe von ϵ_{\parallel} ist sehr wahrscheinlich, kann aber wegen der nicht ausreichenden Meßgenauigkeit nicht mit Sicherheit behauptet werden.

Es zeigt sich also bei der Messung der Dielektrizitätskonstanten des Praseodym- und Didymbromates eine Anomalie, die in demselben Temperaturbereich liegt wie die Strukturumwandlung, die durch optische Untersuchungen gefunden wurde.

Die zum Vergleich herangezogenen Dielektrizitätskonstante des Praseodymdoppelnitrates, die an Einkristallen in Richtung der dreizähligen Achse gemessen wurde, zeigt einen Sprung zwischen 220 und 250 °K². Bei den Messungen in der Umgebung der Sprungstelle wurde vor jeder Einzelmessung die Temperatur im Kühltopf 1 Std. lang konstant gehalten. Dennoch waren die beim Abkühlen des Kristalls gemessenen Werte der Dielektrizitätskonstanten zwischen 210 und 250 °K immer größer als diejenigen, welche sich für die gleichen Temperaturen beim Erwärmen ergaben.

Die Arbeit wurde 1952 im II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt und aus äußeren Gründen erst jetzt veröffentlicht. Wir haben zu danken Herrn Professor R. W. POHL für die Bereitstellung des flüssigen Wasserstoffs und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative Unterstützung.

Literatur.

- [1] HELLWEGE, A. M. u. K. H.: Z. Physik **127**, 334 (1950). — [2] HELLWEGE, K. H., u. H. G. KAHLE: Z. Physik **129**, 85 (1951). — [3] HECHLER, L., K. H. HELLWEGE u. K. RETTIG: Z. angew. Phys. **6**, 203 (1954).

Darmstadt, Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule.

¹ In Fig. 3 sind nicht alle Meßpunkte eingetragen.

² Dieser Effekt wurde inzwischen sorgfältig untersucht [3]. Er wird nicht durch eine Strukturänderung hervorgerufen, sondern durch die im Kristall vorhandenen Lösungsmiteileinschlüsse.

Eine Methode zur Bestimmung von Kernmomenten mit fokussiertem Atomstrahl^[1].

Von

H. G. BENNEWITZ und W. PAUL.

Mit 8 Figuren im Text.

(Eingegangen am 9. August 1954.)

Die von STERN und RABI zu hoher Vollkommenheit entwickelte Atomstrahlmethode zur Bestimmung von mechanischen und magnetischen Kernmomenten zeigt als einzigen Nachteil eine geringe Lichtstärke, so daß an den Atomstrahldetektor hohe Anforderungen gestellt werden. Der LANGMUIR-TAYLOR-Detektor ist zwar so empfindlich, daß sogar radioaktive Elemente untersucht werden konnten, ist aber auf Alkalien und wenige andere Elemente beschränkt. G. WESSEL und H. LEW [2] haben vor kurzem gezeigt, daß nach Ionisation der Atome durch Elektronenstoß mit einem Massenspektrometer alle Elemente nachgewiesen werden können; der Nachweis ist jedoch rund 1000mal unempfindlicher, so daß wohl nur stabile Isotope der Messung zugänglich sind. In der vorliegenden Arbeit wird ein Atomstrahlverfahren mit Richtungsfokussierung beschrieben, das sowohl Spin als magnetische Hyperfeinstrukturkonstante zu messen gestattet und wegen seiner Lichtstärke auch für langlebige radioaktive Isotope geeignet erscheint.

Meßverfahren.

In einer früheren Arbeit wurde von FRIEDBURG und PAUL [3] gezeigt, daß es möglich ist, ein divergentes Bündel von Atomen auf Grund ihres magnetischen Momentes mit Hilfe eines Magnetfeldes mit zylindersymmetrischer Inhomogenität zu fokussieren. Die Bedingung, die an das Feld gestellt wurde, war, daß die Kraft mit der die Inhomogenität des Feldes auf das magnetische Moment μ des Atoms einwirkt, proportional mit dem Abstand r des Atoms von der magnetischen Achse anwachsen und auf diese hinweisen soll. Es muß also sein

$$K = \mu \cdot \frac{\partial H}{\partial r} = -cr.$$

Diese Fokussierungsbedingung wurde durch ein magnetisches 6-Polfeld erfüllt. Besitzt das Atom neben seinem Hüllenspin J mit dem magnetischen Moment μ_J einen Kernspin I mit einem magnetischen Kernmoment μ_I , so ist dieser an die Hülle gekoppelt und das Atom hat den resultierenden Gesamtspin F . Für den Fall $J = \frac{1}{2}$, auf den wir uns in

der vorliegenden Arbeit beschränken wollen, ist $F = I \pm \frac{1}{2}$ und die magnetische Quantenzahl m_F nimmt die Werte $F, F-1, \dots, -(F-1), -F$ an. Mit wachsendem äußeren Magnetfeld wird das Hüllmoment vom Kernspin entkoppelt und man erhält, wie RABI und BREIT [4] gezeigt

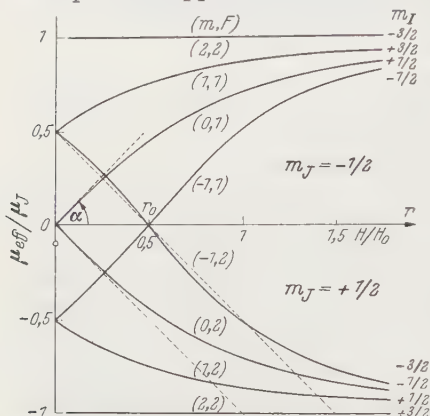


Fig. 1. Abhängigkeit der magnetischen Effektivmomente von der Feldstärke für $J = \frac{1}{2}$, $I = \frac{3}{2}$. (Oberste Komponente muß heißen $-2, 2$.)

haben, für die Komponente des magnetischen Momentes in Feldrichtung μ_{eff} die in Fig. 1 für ein Beispiel dargestellte Abhängigkeit. Die magnetischen Momente sind also bei kleinem äußeren Feld keineswegs konstant mit Ausnahme der Atome mit $m_F = \pm(I + \frac{1}{2})$. Erst bei hinreichender Entkopplung (PASCHEN-BACK-Effekt der Hyperfeinstruktur) wird $\mu_{\text{eff}} = \text{const}$ erreicht und eine optische Abbildung mit dem genannten 6-Polfeld möglich.

Trotzdem besteht die Möglichkeit, auch im Entkopplungsgebiet

für einzelne Komponenten Fokussierung zu erreichen. Dies sei am Beispiel eines Atoms mit $I = \frac{3}{2}$ zuerst an der Komponente $m = 0, F = 2$ gezeigt; wir beschränken uns dabei auf relativ kleine Feldstärken, also

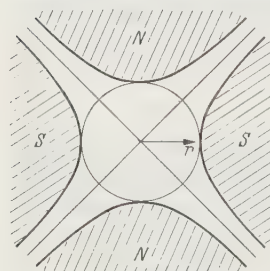


Fig. 2. Magnetisches 4-Polfeld. Das Feld entsteht durch konforme Abbildung $W = Z^2$ eines idealen Plattenkondensators.

ein Gebiet, in dem sich μ_{eff} praktisch linear mit H ändert. Es ist also für diese Komponente $\mu_{\text{eff}} = -\alpha H$; damit Atome dieses Zustandes elastisch an die optische Achse gebunden sind, muß sein

$$\mathfrak{R} = \mu_{\text{eff}} \cdot \text{grad} H = -\alpha H \cdot \text{grad} H = -c r.$$

Integration dieser Gleichung ergibt die Forderung, daß $H \sim r$ ist. Dies wird durch ein magnetisches Vierpolfeld, wie es in Fig. 2 dargestellt ist, erfüllt. Schießt man in ein solches in z -Richtung ausgedehntes Magnetfeld Atome dieses Quanten-

zustandes ein (Fig. 3), so ist ihre Bahn eine Sinuslinie. In B_0 entsteht ein Bild des Ofenloches.

Wir betrachten nunmehr die Komponente $m = -1, F = 2$. Für diese Atome gilt

$$\mu_{\text{eff}} = -\alpha H + \frac{1}{2} \mu_J,$$

d.h. im Feld $H \sim r$ bzw. $\partial H / \partial r = \text{const}$ ist der elastischen Kraft eine konstante Kraft überlagert. Die Bahn dieser Atome ist wieder eine

Sinuslinie, jedoch ist der Schwingungsmittelpunkt um den Betrag r_0 verschoben. Der Bildpunkt liegt demzufolge in B_1 , unter der Voraussetzung, daß die Steigung α ebenso groß wie im Fall 1 ist; dies ist aber in guter Näherung erfüllt. Da die Atome das Ofenloch in allen Richtungen verlassen, entsteht an Stelle des Bildpunktes ein Brennring mit dem Radius $2r_0$.

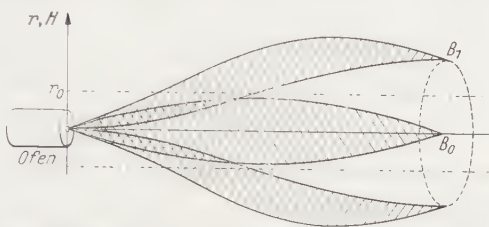


Fig. 3. Bahnen der im magnetischen 4-Polefeld fokussierten Atome für $J = \frac{1}{2}$, $I = \frac{3}{2}$.

Die Bahnen der Atome in den anderen Quantenzuständen lassen sich am besten aus der Betrachtung der potentiellen Energie der Atome im Feld ersehen. Allgemein gilt

$$\mu_{\text{eff}} \sim \pm \alpha H, 0 + \frac{m}{I + \frac{1}{2}} \mu_J.$$

Im Feld $|H| \sim r$ ist also die potentielle Energie

$$\Phi(r) \sim \pm \frac{\alpha}{2} r^2, 0 + \frac{m}{I + \frac{1}{2}} \mu_J r.$$

Sie ist für alle Komponenten in Fig. 4 aufgetragen. Für die beiden erwähnten fokussierbaren Komponenten sind dies Parabeln, was der elastischen Bindung entspricht. Für die anderen Komponenten entnimmt man:

$m = 2, F = 2$. μ_{eff} ist negativ und konstant; die Kraft ist deshalb ebenfalls konstant und weist zur Nullachse hin. Die Bahn stellt Parabelbögen um die Achse dar.

$m = 1, F = 2$. Die Potentialkurve stellt einen Teil einer Parabel dar. Die Bahn setzt sich aus kurzen Sinusbögen um die Achse zusammen.

$m = -1, F = 1$. Ist die Maximalamplitude des Atoms kleiner als r_0 , schwingt es anharmonisch um die Achse; wird der Radius r_0 überschritten, tritt Defokussierung ein.

$m = 0, F = 1$; $m = 1, F = 1$ und $m = -2, F = 2$. Für diese Atome ist μ_{eff} positiv und es tritt Defokussierung ein.

Insgesamt können wir für beliebigen Kernspin drei Arten von Teilchen unterscheiden:

I. Atome in den Zuständen $m = -F, F = I + \frac{1}{2}$ und $m = 0 \dots F, F = I - \frac{1}{2}$ werden defokussiert.

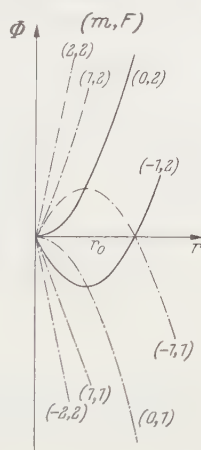


Fig. 4. Potentielle Energie der Atome mit den Quantenzahlen (m, F) im magnetischen 4-Polefeld in Abhängigkeit vom Abstand von der Achse.

II. Atome mit $m = 1 \dots F$, $F = I + \frac{1}{2}$ und $m = -F \dots -1$, $F = I - \frac{1}{2}$ sind relativ stark an die Achse gebunden und machen eine periodische Bewegung mit kleiner Amplitude um diese. Sie können durch eine Zentralblende abgefangen werden, falls sie nicht beim Durchgang durch die Achse des Feldes in einen anderen magnetischen Zustand umklappen und eventuell defokussiert werden.

III. Fokussiert werden alle Atome mit $m = 0, -1 \dots -(F-1)$, $F = I + \frac{1}{2}$; $m = 0$ ergibt eine Zentralkomponente, $m = -1 \dots -(F-1)$ Ringe mit den Radien $R_0, 2R_0, 3R_0 \dots$. Das Abzählen der Ringe ergibt also den Kernspin, wobei die Zentralkomponente mit dem Wert $\frac{1}{2}$ zu zählen ist. Fehlt die Zentralkomponente, so ist der Kernspin ganzzahlig. Die Ringradien sind dann $R_0, 3R_0, 5R_0 \dots$. Aus der Größe der Ringdurchmesser und der Abbildungsweite im Verein mit den zu messenden oder zu eichenden Größen des magnetischen 4-Polfeldes kann die magnetische Hyperfeinstrukturkonstante errechnet werden.

Berechnung von Apertur, Abbildungsweite und Ringdurchmesser.

Der für die Abbildung ausnutzbare Öffnungswinkel Φ des Atomstrahls wird eingegrenzt durch die Bedingung, daß die Atome nicht im Gebiete solcher Feldstärken laufen dürfen, in denen der lineare Zusammenhang zwischen μ_{eff} und H gestört wird; d.h. die größte zulässige kinetische Energie der Radialbewegung wird durch die größte zulässige potentielle Energie der Atome im Feld bestimmt:

$$\frac{m v_r^2}{2} = \int_0^{H_{\text{max}}} \mu_{\text{eff}} \cdot dH. \quad (1)$$

Nun ist die Apertur $\Phi \sim \tan \Phi = 2 \frac{v_r}{v}$ (v = Teilchengeschwindigkeit, v_r = Radialgeschwindigkeit), so daß

$$\frac{m v^2}{2} \left(\frac{\Phi}{2} \right)^2 = \int_0^{H_{\text{max}}} \mu_{\text{eff}} dH \quad (2)$$

wird. Die Größe des zulässigen H_{max} ist aus dem BREIT-RABI-Diagramm zu entnehmen, in dem μ_{eff} als Funktion von H in Einheiten H_0 aufgetragen ist. H_0 ist dabei definiert durch $H_0 = \frac{\delta W}{\mu_0 g_J}$, wobei δW die Hyperfeinstrukturaufspaltung des Atomgrundzustandes darstellt. Diese hängt für den Fall $J = \frac{1}{2}$ mit der HFS-Konstanten A zusammen durch die Gleichung¹ $\delta W = A(I + \frac{1}{2})$, so daß die Normierungsfeldstärke

$$H_0 = \frac{A(I + \frac{1}{2})}{\mu_0 g_J} \quad (3)$$

¹ Siehe z.B. KOPFERMANN, H.: Kernmomente. S. 10. Akademische Verlagsgesellschaft 1940. Die HFS-Konstante A ist definiert durch $A = \frac{\mu_I \cdot H_K}{I \cdot J}$, wobei H_K die am Kernort durch die Hüllenelektronen erzeugte Feldstärke ist.

wird. Um die oben aufgestellte Linearitätsbedingung zu erfüllen, darf H nicht größer werden als etwa H_0 und damit gilt für die maximal zulässige Energie im Feld

$$\int_0^{H_{\max}} \mu_{\text{eff}} \cdot dH = \int_0^{H_0} J g_J \mu_0 \frac{H}{H_0} dH = \frac{1}{2} g_J \mu_0 \cdot \frac{H_0}{2} = \frac{1}{4} \cdot A \left(I + \frac{1}{2} \right). \quad (4)$$

Dies in Gl. (2) eingesetzt ergibt:

$$\Phi = \sqrt{\frac{A(I + \frac{1}{2})}{m v^2 / 2}}. \quad (5)$$

Zahlenmäßig ergibt sich daraus für Na_{23} mit $A = 29,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ für den Grundzustand, wenn man die Geschwindigkeit aus der Verdampfungstemperatur $T = 600^\circ \text{ K}$ errechnet, $\Phi = 1/80$. Die ausnutzbare Apertur ist also wesentlich höher als bei den bisherigen Atomstrahlversuchen.

Die Abbildungsweite, d.h. der Abstand vom Ofenloch bis zum Bildpunkt beträgt eine halbe Periodenlänge der harmonischen Schwingung um die Achse. Also

$$L = \frac{\lambda}{2} = \frac{v}{2 \nu} = v \cdot \pi \left| \frac{m}{D} \right|,$$

wobei D die Direktionskonstante ist. Diese beträgt

$$D = \frac{\mu_{\text{eff}} \text{grad } H}{r} = \frac{J g_J \cdot \mu_0 H}{r \cdot H_0} \cdot \text{grad } H$$

und mit Gl.(3)

$$D = \frac{J g_J^2 \mu_0^2 (\text{grad } H)^2}{A(I + \frac{1}{2})}.$$

Damit wird

$$L = \frac{\pi \cdot \frac{1}{2} m v^2 \cdot \frac{1}{2} A(I + \frac{1}{2})}{g_J \cdot \mu_0 \text{grad } H}. \quad (6)$$

Wählen wir eine Abbildungsweite und somit auch Feldlänge L von 50 cm, so ergibt sich für den benötigten Feldgradienten für Na_{23} und Cs_{133} ($I = \frac{7}{2}$, $A = 76 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$), $T = 500^\circ \text{ K}$

$$\text{grad } H = 7500 \quad \text{bzw.} \quad 16000 \text{ Gß/cm.}$$

Diese Werte sind leicht mit Polschuhen aus normalem Baustahl zu erreichen.

Wie im vorigen Abschnitt erklärt, beträgt der Radius des erwarteten innersten Ringes $R = 2r_0$. In diesem Abstand von der Achse beträgt die magnetische Feldstärke H_0 , so daß

$$R = 2r_0 = \frac{H_0}{\text{grad } H} = \frac{A(I + \frac{1}{2})}{\mu_0 g_J \text{grad } H} \quad (7)$$

wird. Zahlenmäßig beträgt mit $\text{grad } H = 7500 \text{ Gß/cm}$ für den einzigen Ring des Natriums $R = 0,75 \text{ mm}$.

Bei allen diesen Überlegungen hatten wir vorausgesetzt, daß die Atome eine einheitliche Geschwindigkeit haben; wegen der MAXWELL-Verteilung der Atome im Ofen wird jedoch auf Grund des linearen Zusammenhanges zwischen Abbildungsweite und Geschwindigkeit das Aufspaltungsbild unscharf. Diese Unschärfe muß durch eine hinreichende Geschwindigkeitsselektierung der Atome eingeschränkt werden.

Die Apparatur.

Ein schematischer Schnitt der Apparatur ist in Fig. 5 dargestellt. Die Atome treten unmittelbar nach Verlassen des Ofens in das aus eiser-

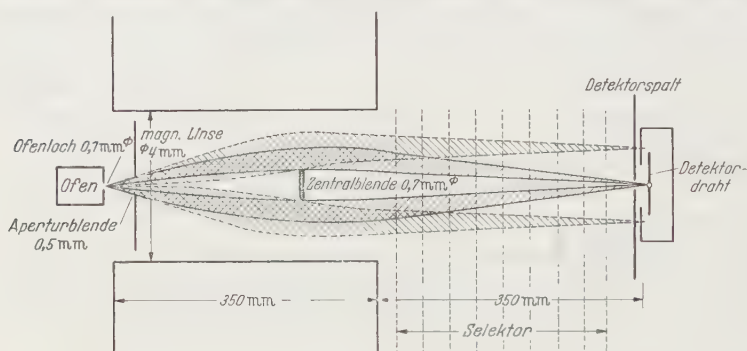


Fig. 5. Schematischer Schnitt der Apparatur.

nen Polschuhen erbaute magnetische Vierpolfeld ein, das einen lichten Durchmesser von $0,4 \text{ cm}$ hat. Die Länge des Feldes mit 35 cm ist so bemessen, daß die Atome in ihm nicht eine halbe Schwingung ausführen, wie dies im vorigen Abschnitt der Einfachheit halber angenommen war, sondern das Feld schon vorzeitig verlassen, um sich erst nach Durchlaufen einer freien Flugstrecke von weiteren 35 cm in einem Brennpunkt oder Brennring zu vereinen. In Fig. 5 sind die am Feldende abgeschnittenen und tangential verlängerten Bahnkurven für die Komponenten $m = 0$ und -1 , $F = 2$ eingezeichnet. An den Aufspaltungsbildern ändert sich durch diese vergrößern Abbildung (Vergrößerung etwa $1,4$) prinzipiell nichts, jedoch hat man hierdurch die Möglichkeit, in der freien Laufstrecke einen mechanischen Geschwindigkeitsselektor einzuschalten. Dieser Geschwindigkeitsselektor besteht aus einer sich bis zu 450 Umdrehungen pro Sekunde drehende Achse, auf der acht gegenseitig etwas verdrehte Schlitzscheiben mit $5 \text{ cm } \varnothing$ und 50 auf dem Umfang verteilten Schlitzten aufgeschraubt sind. Sein Auflösungsvermögen $\frac{\Delta v}{v}$ beträgt 12% . Unmittelbar vor der Bildebene befindet sich der Detektorspalt

der einen horizontalen Schnitt aus dem Ringsystem herausblendet. In der Bildebene selbst steht der Atomstrahldetektor, im vorliegenden Fall ein LANGMUIR-TAYLOR-Detektor, dessen Draht senkrecht aufgespannt ist und horizontal verschoben werden kann; damit ist es möglich, die Intensitätsverteilung längs des durch den Detektorspalt ausgeblendeten Schnittes durch das Ringsystem auszumessen. 5 cm hinter dem vorderen Ende des Feldes steht die Aperturblende, die dafür sorgt, daß alle Atome, die unter zu großem Winkel zur Achse in das Feld eingeschossen werden und somit in Gebiete zu großer Feldstärke laufen würden, abgefangen werden. Weitere 20 cm dahinter steht die schon erwähnte Zentralblende, die die anharmonisch um die Achse pendelnden Atome unerwünschter Quantenzahlen auffängt.

Vorläufige Ergebnisse.

Bisher wurde das Verfahren an den bekannten Kerneigenschaften des Na_{23} , Cs_{133} und der beiden Rubidiumisotope Rb_{85} und Rb_{87} ausprobiert, wobei die beiden letzteren in einem einzigen Versuch, nur bei verschiedenen Werten des Magnetfeldes ausgemessen wurden. Fig. 6, 7, 8 zeigen die gemessene Abhängigkeit der Atomstrahldichte längs eines Schnittes durch das Zentrum des Ringsystems. Bei Na ergibt sich ein zentrales Maximum und ein Ring, was, wie erwartet, den Kernspin $I = \frac{3}{2}$ anzeigt; entsprechend ergibt sich bei Cs mit $I = \frac{7}{2}$ ein zentrales Maximum und drei Ringe. Beim Rb haben die beiden Isotope 85 und 87 den Spin $\frac{5}{2}$ und $\frac{3}{2}$ mit den magnetischen Kernmomenten $\mu_{I_{85}} = 1,35$ bzw. $\mu_{I_{87}} = 2,75$ KME. Deshalb liegen die Bilder der einzelnen Isotope in zwei verschiedenen Ebenen; durch Veränderung des Magnetfeldes können sie also nacheinander auf die Detektorebene scharf eingestellt werden. Nach Gl. (6) sollen sich die Magnetfeldströme verhalten wie

$$\left| \frac{A_{85}(I_{85} + \frac{1}{2})}{A_{87}(I_{87} + \frac{1}{2})} \right| = \sqrt{\frac{33,7 \cdot 3}{114 \cdot 2}} = 0,67.$$

Im Experiment wurde für die Scharfeinstellungen ein Stromverhältnis von 0,73 gefunden. Fig. 8 zeigt das erwartete Ergebnis mit zwei bzw. einem Ring um die Zentralkomponente. Aus den Ringdurchmessern und den Magnetfelddaten ließen sich nach Gl. (7) die magnetische HFS-Konstante und damit das magnetische Kernmoment ausrechnen.

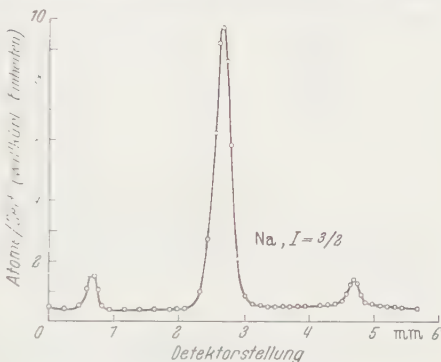


Fig. 6. Beobachtetes Aufspaltungsbild für Na. Magnetstrom = 6,75 Amp, Umdrehungszahl des Rotors = 180 sec⁻¹.

Da jedoch die absoluten Magnetfelddaten nur relativ ungenau zu bestimmen sind, wurde die Apparatur mit Cs geeicht. Die damit

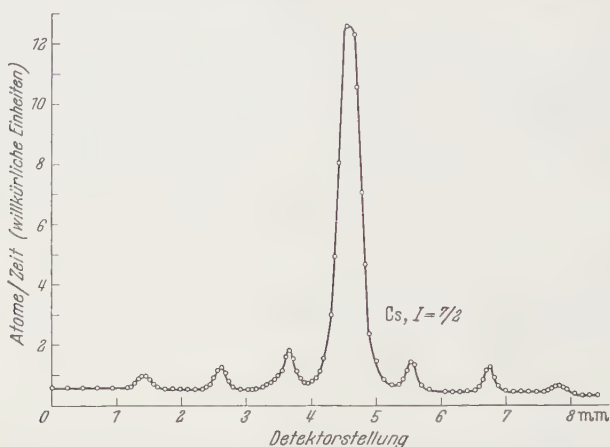


Fig. 7. Beobachtetes Aufspaltungsbild für Cs. Magnetstrom = 30,75 Amp, Umdrehungszahl des Rotors = 150 sec^{-1} .

errechneten HFS-Konstanten stimmen mit den aus der RABischen Resonanzmethode bekannten Werten auf 4 % überein.

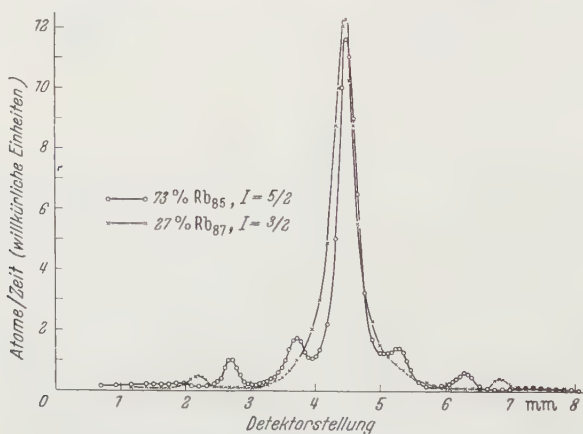


Fig. 8. Beobachtetes Aufspaltungsbild für Rb. Magnetstrom für Rb₈₅ und Rb₈₇ = 17,25 bzw. 23,5 Amp. Umdrehungszahl des Rotors = 170 sec^{-1} .

Diskussion.

Das beschriebene Meßverfahren ergibt durch die Fokussierung zwei wichtige Vorteile:

Bei dem höchsten im Ofen zulässigen Dampfdruck von etwa 100 Torr wurde im Falle des Natriums (Ofenloch $50 \mu \varnothing$) ein Ionenstrom von 10^{-8} Amp pro Komponente am LANGMUIR-TAYLOR-Detektor erreicht,

d.h. etwa 10^{11} Atome pro Sekunde. Andererseits ist das erreichte Auflösungsvermögen (Aufspaltung: Linienbreite) recht groß; es beträgt etwa 5 bis 10.

Diese beiden Eigenschaften lassen es möglich erscheinen, auch radioaktive Elemente zu untersuchen, indem in der Bildebene eine photographische Platte aufgestellt wird und auf dem Wege einer Radiographie das Aufspaltungsbild sichtbar gemacht wird. Wegen der hierbei entstehenden Unschärfe des Bildes infolge der Reichweiten der emittierten Partikel in der photographischen Emulsion ist die Größe des in diesem Verfahren erhaltenen Bildes neben der großen Lichtstärke von besonderem Vorteil. Entsprechende Versuche wurden begonnen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur.

[1] BENNEWITZ, H. G., u. W. PAUL: Phys. Verh. **5**, 50 (1954). — [2] WESSEL, G., and H. LEW: Phys. Rev. **92**, 641 (1953). — [3] FRIEDBERG, H., u. W. PAUL: Naturwiss. **38**, 159 (1951). — Z. Physik **130**, 493 (1952). — [4] BREIT, G., u. I. RABI: Phys. Rev. **38**, 2082 (1931).

Bonn, Physikalisches Institut der Universität.

Zur Wahl von Feldgleichungen der projektiven Relativitätstheorie.

Von

KURT JUST.

(Eingegangen am 26. August 1954.)

Für die von JORDAN, LUDWIG u. a. entwickelte Theorie mit veränderlicher Gravitationszahl werden Gleichungen vorgeschlagen, die aus einem besonders einfachen Variationsprinzip folgen.

Die Grundlagen und bisherigen Ergebnisse der Theorie sind in zwei Büchern von LUDWIG [1] und JORDAN [2] enthalten, daher wollen wir von diesen ausgehen und ihre Formeln ohne weitere Hinweise in der Form „(3.5)“ von LUDWIG [1] und „(4) §6“ von JORDAN [2] zitieren. Die Schreibweise soll die von LUDWIG [1] sein, wo griechische Indizes von 0 bis 4, lateinische nur von 1 bis 4 laufen, im Zweifelsfalle die Dimensionszahl 5 oder 4 vermerkt und die invariante Feldfunktion J mit der EINSTEINSchen Gravitationszahl κ verbunden ist durch

$$J \equiv \overset{5}{g}_{\nu\mu} X^\nu X^\mu = 2\kappa. \quad (1)$$

Die verschiedenen Arten von Feldgleichungen werden wir nach HECKMANN, JORDAN, FRICKE [4] durch große lateinische Buchstaben kennzeichnen; sie alle folgen gemäß (12.4) und (14.1) aus

$$\delta \int (\overset{5}{G} + \overset{5}{L}) d\overset{5}{\Sigma} = 0 \quad (2)$$

mit

$$d\overset{5}{\Sigma} = \sqrt{-\overset{5}{g}} d\overset{5}{\tau} \quad \text{und} \quad \overset{5}{G} = U(\overset{5}{R} + V + W \cdot J_\nu J^\nu). \quad (3) \text{ C}$$

Hierin soll $\overset{5}{L}$ die LAGRANGE-Funktion des Materiefeldes, $\overset{5}{R}$ der *fünf-dimensionale Krümmungsskalar* sein, und der bei (16.1) bis (16.3) begründete Ansatz gelten:

$$U = J^\alpha, \quad V = 0, \quad W = -\lambda J^{-2} \quad (\alpha, \lambda = \text{const}). \quad (4) \text{ D}$$

Ausführlich betrachten HECKMANN, JORDAN, FRICKE [4] die Gln. (A), die sich ergeben durch

$$\alpha = \lambda = 0, \quad \text{also} \quad \overset{5}{G} = \overset{5}{R}, \quad (5) \text{ A}$$

sowie den Fall (B) mit

$$\alpha = \frac{1}{2}. \quad (6) \text{ B}$$

Bei Ausrechnung der drei im Sonnensystem beobachtbaren Effekte finden sie für *Rotverschiebung* und *Lichtablenkung* stets die von der

Erfahrung bestätigten Formeln EINSTEINs, für die *Periheldrehung* jedoch *nur* im Falle (B) mit der zusätzlichen Annahme:

$$|\lambda| \gg 1. \quad (7) \text{ B}$$

Dagegen läßt sich nun folgendes einwenden:

a) Es steht (7) im Widerspruch zur Grundforderung der JORDANSchen Kosmologie [3], daß die Grundprinzipien nur Zahlen der *Größenordnung Eins* enthalten sollen.

b) Die Wahl (6) hatte LUDWIG [1] bei (17.25) deshalb vorgeschlagen, weil JORDANs damalige, auf der DIRACschen Dimensionsanalyse begründete Überlegungen [3] ein Weltmodell forderten, das sich zeitlich *linear* ausdehnt. Durch näheren Vergleich mit mehreren Erfahrungstatsachen erkannte jedoch JORDAN [2], § 32, daß der heutige Weltradius größer ist als im „linearen Modell“.

c) Nach JORDAN [2], S. 179 muß die tatsächliche Änderung der Gravitationszahl schon seit frühen Epochen praktisch aufgehört haben, während sie im linearen Modell noch heute beachtlich ist.

Zwar müssen die Gln. (B) noch andere Lösungen haben, doch lassen diese nach JORDAN [5] doch nur „Oszillationen“ um eine im Mittel *linear* Expansion erwarten.

Die Nachteile a) bis c) werden jedoch vermieden durch früher nicht untersuchte Feldgleichungen (E), die aus (2) bis (4) folgen durch die Wahl

$$\alpha = -\frac{1}{2}, \quad (8) \text{ E}$$

also

$$G = J^{-\frac{1}{2}} \left(R - \lambda J^{-2} J_{\nu} J^{\nu} \right), \quad (9) \text{ E}$$

denn von diesen werden wir zeigen können:

d) Die *Periheldrehung* hat in der üblichen, praktisch völlig zureichenden Näherung genau den EINSTEINschen Wert, wenn wir nur annehmen

$$\lambda \neq \frac{1}{2}.$$

e) Unter der ein wenig weitergehenden Voraussetzung

$$\lambda < \frac{1}{2} \quad (10) \text{ E}$$

ergibt sich ein *Weltmodell*, in dem schon *seit äußerst frühen Epochen* die relative Änderung von Gravitationszahl und Gesamtmasse ganz *beträchtlich langsamer* erfolgt als die des Weltradius.

Darüber hinaus weisen die Gln. (E) weitere Vorteile auf:

f) Rein mathematisch sind sie von der größten Einfachheit, die im Rahmen von (4) D möglich ist, denn *nur eine* von ihnen *enthält zweite Ableitungen* von J , und in dieser kommen *keine* zweiten Ableitungen der

$\frac{4}{3} \frac{1}{k}$ vor.

g) Es ist (9) der *einzig*e Fall, in dem es *kein* linear expandierendes Weltmodell gibt.

Da der zweite Parameter λ nur der Bedingung (10) zu unterwerfen ist, dürfen wir ihn ganz fortlassen, also annehmen

$$\alpha = -\frac{1}{2}, \quad \lambda = 0 \quad (11) \text{ F}$$

und daher

$$\overset{5}{G} = J^{-\frac{5}{2}} \overset{5}{R}. \quad (12) \text{ F}$$

Dieser Ansatz (F) entspricht dem Grundgedanken der JORDANSchen Kosmologie [3] wohl in der vollkommensten Weise, denn sehen wir ab von den Fällen, die so offen wie (A) der Erfahrung widersprechen, dann dürfen wir feststellen:

h) Der Sonderfall (F), der bereits die Vorteile d) bis g) des Ansatzes (E) hat, ist außerdem der *einzig*e, wo die LAGRANGE-Funktion G des „erweiterten“ Gravitationsfeldes *keinen* unbestimmten Parameter enthält.

Die von LUDWIG [1] für den allgemeinen Ansatz (4) D gefundenen Gln. (16.4) lassen sich schreiben:

$$\left. \begin{aligned} \overset{4}{R}_{ik} - \frac{1}{2} g_{ik} \overset{4}{R} + \left(\alpha + \frac{1}{2} \right) J^{-1} \left(J_{|i|_4}^k - g_{ik} J_{|_4}^n \right) + \frac{J}{2} \tilde{T}_{ik} + \\ + \frac{1}{2} \left[\lambda + \frac{1}{2} + \alpha(1 - 2\alpha) \right] J^{-2} J_{|r} J^{|r} g_{ik} - \\ - \left[\lambda + \frac{1}{4} + \alpha(1 - \alpha) \right] J^{-2} J_{|i} J_{|k} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (13) \text{ D}$$

mit

$$\tilde{T}_{ik} = T_{ik} + \overset{e}{T}_{ik} = -J^{-\alpha-\frac{3}{2}} \overset{4}{S}_{ik} + F_{ir} F_k^r - \frac{1}{4} g_{ik} F_{nm} F^{nm}, \quad (14) \text{ D}$$

$$F_r^n|_4 + \left(\alpha + \frac{3}{2} \right) J^{-1} J_n F_r^n = s_r \quad \text{mit} \quad s_r = -J^{-\alpha-\frac{3}{2}} t_r, \quad (15) \text{ D}$$

$$\left(\alpha + \frac{1}{2} \right) \overset{4}{R} + (\alpha + \lambda) \left\{ 2 J^{-1} J_n^n + \left(\alpha - \frac{3}{2} \right) J^{-2} J_r J^r \right\} + \tilde{b} = 0 \quad (16) \text{ D}$$

mit

$$\tilde{b} = J^{1-\alpha} (b + b^e) = J^{1-\alpha} b + \frac{1}{4} (\alpha + \frac{3}{2}) J F_{nm} F^{nm}; \quad (17) \text{ D}$$

$$\left. \begin{aligned} - \overset{4}{R} + \left(\lambda + \frac{3}{4} + \alpha - 3\alpha^2 \right) J^{-2} J_r J^r - \\ - 3 \left(\alpha + \frac{1}{2} \right) J^{-1} J_n^n + \frac{J}{2} \tilde{T} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (18) \text{ D}$$

Dabei ist (15.4) und (17.5) sowie (15.7) und (17.7) benutzt, in der zweiten Zeile von (16.4) beachtet, daß es $\alpha(1 - 2\alpha)$ heißen muß statt $\alpha(\frac{1}{2} - \alpha)$ in der vorletzten Zeile bei $F_{mn} F^{mn}$ der Faktor J ergänzt, und bei (18) haben wir mit Hilfe von $\overset{4}{R}_n^n = \overset{4}{R}$, $\tilde{T}_n^n = \tilde{T}$, $\delta_n^n = 4$ die Gl. (13) verjüngt

Analog dem Vorgehen von JORDAN bei (10) §28 wollen wir in (13) die Glieder mit $\overset{4}{R}$ und J''_{α} eliminieren, um eine Gleichung zu erhalten, die besser vergleichbar ist mit der EINSTEINSchen:

$$\overset{4}{R}_{ik} + \kappa (\tilde{T}_{ik} - \frac{1}{2} g_{ik} \tilde{T}) = 0. \quad (19)$$

Dazu haben wir (16) so mit (18) zu kombinieren, daß $\overset{4}{R}$ den Faktor $\frac{1}{2}$ und J''_{α} den Faktor $\alpha + \frac{1}{2}$ erhält, wir müssen also bilden:

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{2} (\alpha - \frac{1}{2}) \cdot (16) - (\lambda - \alpha^2 - \frac{1}{4}) \cdot (18) \\ &= \frac{1}{2} (\alpha - \frac{1}{2}) \tilde{b} + (\lambda - \alpha^2 - \frac{1}{4}) \frac{J}{2} \tilde{T} + (3\alpha^2 + \alpha + \frac{3}{4} - 2\lambda) \times \\ & \times \left\{ \frac{1}{2} \overset{4}{R} + (\alpha + \frac{1}{2}) J^{-1} J''_{\alpha} + \alpha^2 - \frac{\alpha}{2} - \frac{1}{4} - \frac{\lambda}{2} J^{-2} J_r J_r \right\} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (20) \text{ D}$$

Führen wir dies in (13) ein, so fällt mit J''_{α} und $\overset{4}{R}$ auch das Glied mit $J_r J_r$ fort, denn es wird

$$\left. \begin{aligned} & \overset{4}{R}_{ik} + \frac{J}{2} (\tilde{T}_{ik} - \frac{Z}{2} g_{ik} \tilde{T}) + \frac{X}{2} g_{ik} \tilde{b} + \\ & + (\alpha + \frac{1}{2}) J^{-1} J_{ik} + (\alpha^2 - \frac{1}{4} - \alpha - \lambda) J^{-2} J_{ik} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (21) \text{ D}$$

mit

$$X = \frac{\alpha + \frac{1}{2}}{3\alpha^2 + \alpha + \frac{3}{4} - 2\lambda}, \quad Z = \frac{2\alpha^2 + \frac{1}{2} - 2\lambda}{3\alpha^2 + \alpha + \frac{3}{4} - 2\lambda}. \quad (22)$$

Verlangen wir nun, daß (21) im Falle sehr schwach veränderlicher Gravitationszahl die von der Erfahrung bestätigten Formeln EINSTEINS liefere, so dürfen sich die vom Materie- und Strahlungsfelde herrührenden Glieder nicht merklich von denen in (19) unterscheiden. Dies wurde von JORDAN [2] schon bei (11) §28 festgestellt, in §29 durch ausführliche Diskussion der HECKMANNschen Lösung I vollauf bestätigt und soll bei dem in einer folgenden Arbeit zu führenden Beweise von d) noch näher erläutert werden. Neben (1) haben wir daher zu fordern:

$$Z = 1, \quad (23)$$

also entweder

$$\alpha = -\frac{1}{2}, \quad \lambda \neq \frac{1}{2}, \quad (24) \text{ E}$$

oder wenigstens

$$|\lambda + \alpha| \gg (\alpha + \frac{1}{2})^2; \quad (25) \text{ B}$$

und außerdem muß gelten:

$$X = 0. \quad (26)$$

Die Bedingung (26) ist nicht so wichtig, denn für die Grenzfälle des Materie- und des Lichtkosmos wurde von LUDWIG [I] bei (17.10) und auf S. 76 ausführlich

begründet, daß im raumzeitlichen Mittel über einige Schwingungsperioden der elektromagnetischen und Materiewellen $b^e = \bar{b} = 0$ sein wird, mit (17) also

$$(\text{Mittelwert von } \tilde{b}) = 0, \quad (27)$$

so daß JORDAN [2] die Größe \tilde{b} erst gar nicht zu erwähnen brauchte. Doch ist mit (23) stets auch (26) gültig, also in (21) das Verschwinden des Gliedes mit \tilde{b} auch dort gesichert, wo $\tilde{b} \neq 0$ sein könnte.

Unsere Forderung möglichst guter Übereinstimmung der neuen Gl. (24) mit der EINSTEINSCHEN (19) ist also durch (24) *streng* erfüllbar, wobei dann λ fast *beliebig* wählbar wird, oder nach (25) in gewisser *Näherung* dadurch, daß man nach Wahl eines *beliebigen* α einen genügend großen Betrag von $\lambda + \alpha$ vorschreibt. Zur Beschreibung der *Planetenbewegung* ist es *gleichgültig*, welche dieser beiden Möglichkeiten man bevorzugt; die zu den Feldgleichungen (B) führenden Vorschriften (6) und (7) erfüllen jedenfalls (25). Nimmt man jedoch das „DIRACSCHE Prinzip“ in der ursprünglich von JORDAN [3] vertretenen Form a) hinzu, dann kommt *nur* noch (24) in Frage, wodurch aus (21) und (16) die Gln. (E) folgen:

$$\text{und} \quad \left. \begin{aligned} \overset{4}{R}_m^n + \left(\frac{1}{2} - \lambda \right) J^2 J^n J_m + \frac{J}{2} \left(\tilde{T}_m^n - \frac{1}{2} \delta_m^n \tilde{T} \right) &= 0 \\ J^1 J^n_{\quad n} - J^2 J^n J_n &= \frac{1}{1-2\lambda} \tilde{b}. \end{aligned} \right\} \quad (28) \text{ E}$$

Da hierbei in (21) auch das Glied mit J^n_m fortgefallen ist und in (16) das mit $\overset{4}{R} = \overset{4}{R}_n^n$, so haben wir gleichzeitig im Sinne von f) bewiesen, daß (E) die *mathematisch einfachsten* aller mit veränderlicher Gravitationszahl aufstellbaren Feldgleichungen sind; von ihnen dürfen wir ohne weiteres zu (F) mit dem physikalischen Vorzug h) der Freiheit von unbestimmten Parametern übergehen. Schreiben wir dabei

$$J = 2\kappa = e^\sigma, \quad (29)$$

also

$$J^{-1} J_n = \sigma_n, \quad J^{-1} J^n_{\quad 4} = \sigma^n_{\quad 4} + \sigma^n \sigma_n, \quad (30)$$

so ergeben sich durch (11) aus (28) die den EINSTEINSCHEN (19) weitgehend analogen Gleichungen:

$$\overset{4}{R}_m^n + \frac{1}{2} \sigma^n \sigma_m + \kappa \left(\tilde{T}_m^n - \frac{1}{2} \delta_m^n \tilde{T} \right) = 0, \quad (31) \text{ F}$$

und die zusätzliche, für die neue Feldfunktion (29) maßgebende Gleichung lautet ganz einfach:

$$\sigma^n_{\quad 4} = \tilde{b}. \quad (32) \text{ F}$$

Das fünfdimensionale Variationsprinzip (2) ist nach LUDWIG [1] einem vierdimensionalen gleichwertig, denn aus (12.10) folgt

$$\int \overset{5}{G} d\overset{5}{\Sigma} = \int \overset{4}{G} d\overset{4}{\Sigma} \quad (33)$$

mit

$$d\overset{4}{\Sigma} = \sqrt{-\overset{4}{g}} d\overset{4}{\tau} \quad \text{und} \quad \overset{4}{G} = J^{\frac{5}{3}} \overset{5}{G}. \quad (34)$$

Daher sind gemäß (2) mit (12) die Feldgleichungen (F) herleitbar aus dem formal äußerst einfachen Prinzip

$$\delta \int (\overset{5}{R} + \overset{4}{L}) d\overset{4}{\Sigma} = 0, \quad (35) \text{ F}$$

worin $\overset{4}{L}$ die vierdimensionale LAGRANGE-Funktion der Materie ist und $\overset{5}{R}$ der fünfdimensionale Krümmungsskalar. Dessen affine Aufspaltung (11.19) lautet mit (29):

$$\overset{5}{R} = \overset{4}{R} + \frac{\kappa}{2} F_{nm} F^{nm} + \sigma_{||n}^{\prime n} + \frac{1}{2} \sigma_{|n}^{\prime n} \sigma_{|n}, \quad (36)$$

und daraus erkennen wir nach partieller Integration und einigen Änderungen der Schreibweise, daß (35) auch von JORDAN [2] formuliert wurde, nämlich bei (2) §28.

Zur *Kosmologie* sei hier nur erwähnt, daß g) ohne weiteres aus den Betrachtungen von LUDWIG [1] folgt, wenn man für (17.22) von der berichtigten Gl. (13) ausgeht; der Ansatz (17.23) liefert dann zur Bestimmung der Konstanten ϱ_a und J_0 zwei Gleichungen, die nur bei $\alpha + \frac{1}{2} = 0$ unlösbar sind. Die kosmologischen Folgerungen des *neuen* Ansatzes (8) E, die zu e) führen, sollen in späteren Arbeiten mitgeteilt werden.

Diese Untersuchungen zur JORDANSchen Kosmologie durfte ich durchführen im Auftrage von Herrn Professor LUDWIG, dem ich dafür und für sein ständiges Interesse ganz besonders dankbar bin. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein Dank für die finanzielle Ermöglichung meiner Arbeit auf diesem Gebiet. Herrn Dipl.-Phys. J. PETZOLD danke ich für seine Hilfe bei der Korrektur.

Literatur.

[1] LUDWIG, GÜNTHER: Fortschritte der projektiven Relativitätstheorie. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1951. — [2] JORDAN, PASCUAL: Schwerkraft und Weltall. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1952. — [3] JORDAN, PASCUAL: Die Herkunft der Sterne, besonders S. 11. Stuttgart 1947. — [4] HECKMANN, O., P. JORDAN u. W. FRICKE: Z. Astrophys. **28**, 113 (1951). — [5] JORDAN, PASCUAL: Z. Physik **132**, 655 (1952).

Berlin, Institut für Theoretische Physik der Freien Universität.

Untersuchungen der elektrischen und lichtelektrischen Leitfähigkeit dünner Indiumoxydschichten.

Von

GEORG RUPPRECHT.

Mit 13 Figuren im Text.

(Eingegangen am 30. August 1954.)

An dünnen aufgedampften Indiumoxydschichten werden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit ausgeführt. Dabei wird die Abhängigkeit von der Temperatur und der Einfluß einer umgebenden Sauerstoffatmosphäre verschiedenen Drucks untersucht. Die beobachteten Zusammenhänge sprechen bei Temperaturen unter 500°C für eine Wirkung des Sauerstoffs auf die Oberfläche. Oberhalb 500° scheint ein Gleichgewicht zwischen dem Störstellengehalt und der äußeren Sauerstoffkonzentration vorzuliegen. Messungen der lichtelektrischen Leitfähigkeit zeigen einen im Vakuum irreversiblen Leitfähigkeitsanstieg. Er wird durch Abbau des (oberflächlich gebundenen) Sauerstoffgehalts gedeutet.

Unsere Vorstellungen über den Leitfähigkeitsmechanismus in Halbleitern sind meist durch Untersuchungen an Einkristallen (Elemente der IV. Gruppe des periodischen Systems und Alkalihalogenide) gewonnen worden. Einen Einfluß der Oberfläche auf die Leitfähigkeit bemühte man sich durch geeignete Maßnahmen möglichst auszuschalten. Da in manchen Fällen Einkristalle nicht zur Verfügung stehen, muß man die Untersuchungen an polykristallinem Material durchführen. Wie zu erwarten, hängt dann bei der stark vergrößerten Oberfläche die Leitfähigkeit von der Einwirkung der umgebenden Atmosphäre ab. An dünnen ZnO-Schichten, wie sie im hiesigen Institut mehrfach untersucht wurden, sind solche Einflüsse schon oft beobachtet worden. Die vorliegende Arbeit wurde an dünnen Indiumoxydschichten ausgeführt. Dieser Halbleiter, der unseres Wissens bisher noch nicht eingehender untersucht ist, erweist sich als Überschußleiter (n-Typ), dessen Leitfähigkeit in dünner Schicht in besonderem Maße von der umgebenden Atmosphäre abhängt. Für die beobachteten Erscheinungen sind zweifellos Oberflächeneffekte von ausschlaggebender Bedeutung.

§ 1. Herstellung der Schichten.

Die Proben wurden nach dem im hiesigen Institut für Zinkoxydschichten üblichen Verfahren hergestellt [1]. Reines Indiummetall wurde zunächst auf eine Quarzplatte aufgedampft und an Luft im

elektrischen Ofen bei etwa 700 bis 1000° C kurzzeitig oxydiert. Die Schichtdicken lagen zwischen 50 und 250 μ . Bis zu dieser Dicke konnten noch klare, festhaftende, wenig streuende Schichten hergestellt werden. Als Elektroden wurde sowohl aufgedampftes Indiummetall, als auch kathodisch aufgestäubtes Platin verwendet. Die Länge der Schicht von Elektrode zu Elektrode betrug 6 mm, die Breite 8 mm.

Die Schichten zeigten nach ihrer Herstellung je nach Oxydationsdauer Leitfähigkeiten zwischen 10^1 und 10^{-5} ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹. Durch nachträgliches Oxydieren konnte die Leitfähigkeit herabgesetzt werden. Das OHMSche Gesetz war bei allen Schichten für Spannungen kleiner als 50 V erfüllt. Die Meßspannung betrug bei den Versuchen 10 V und wurde jeweils nur kurzzeitig an die Schicht gelegt, um eine Veränderung ihres Zustandes durch Ionenleitung zu verhindern. Die Messungen erfolgten mit Gleichspannung. Es wurden nur solche Schichten verwendet, bei denen bei Stromumkehr keine Asymmetrie in der Leitfähigkeit zu beobachten war. Da die Leitfähigkeit durch Einwirkung von Licht anstieg, wurden die Schichten im Dunkeln gehalten. Das Indiumoxyd liegt in Form von In_2O_3 vor [2].

§ 2. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im Vakuum.

Versuchsanordnung.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde in einer Anordnung gemessen, wie sie in Fig. 1 schematisch dargestellt ist. Ein Kupferklotz ist an einer Kovareinschmelzung festgeschraubt und trägt die mit der Indiumoxydschicht versehene Quarzplatte. Diese wird durch die Enden von Glimmerplatten fest auf die Kupferunterlage angedrückt. Die Enden der Glimmerplatten tragen Zinnelektroden, die auf die Elektroden der Indiumoxydschicht aufgepreßt werden. In den Zinnelektroden sind die Stromzuführungen und das Konstantan-Manganin-Thermoelement eingelötet. Über dem Kupferklotz ist als Wärmeschutz ein Kupferzylinder mit einem Fenster aus kristallinem Quarz angebracht. Die ganze Anordnung befindet sich am Boden eines Rohres, das durch einen Schliff in eine Vakuumapparatur eingeführt werden kann. Die Stromzuführungen und Thermoelementdrähte werden durch einen Ansatz seitlich herausgeführt. Die Temperaturerniedrigung wird durch Einfüllen von flüssiger Luft in das Rohr erreicht, die Erwärmung geschieht durch Einführen eines vorgewärmten Kupferklotzes. Wegen der Zinnelektroden und Zinnlötstellen konnte mit dieser Anordnung eine Temperatur von 200° C nicht überschritten werden.

In Fig. 2 wird die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einer Indiumoxydschicht im Vakuum in einem Temperaturbereich zwischen -180° C und +200° C gezeigt. Punkt A stellt die Leitfähigkeit bei

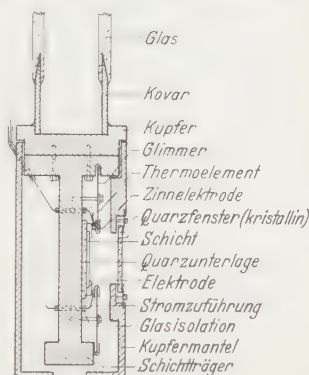


Fig. 1. Anordnung zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und des lichtelektrischen Verhaltens für Temperaturen zwischen -180 und 200° C im Vakuum.

Zimmertemperatur dar, die sich nach Lagern der Schicht an Luft im Dunkeln einstellt. Wenn man von Punkt *A* aus abkühlt, so findet man eine Abnahme der Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeitsänderungen sind bis zu 100° C reversibel. Erhöht man jedoch die Temperatur über 100° C (z. B. bis 200° C), so ist mit zunehmender Temperatur ein Anstieg der Leitfähigkeit zu beobachten, der sich im Vakuum als irreversibel

erweist. (Mit Pfeil versehene Kurvenstücke.)

Es ist also möglich, in dem genannten Temperaturbereich jede beliebige Leitfähigkeit zwischen 10^{-3} und $10 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ zu erreichen. Beim Abkühlen gerät man sofort wieder

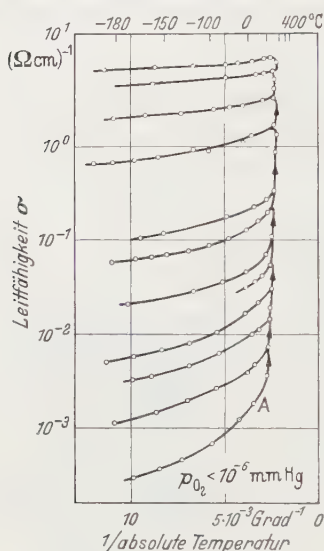


Fig. 2.

Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einer Indiumoxydschicht im Vakuum. Die mit Pfeil versehenen, steilen Kurvenstücke werden irreversibel, die flachen reversibel durchlaufen.

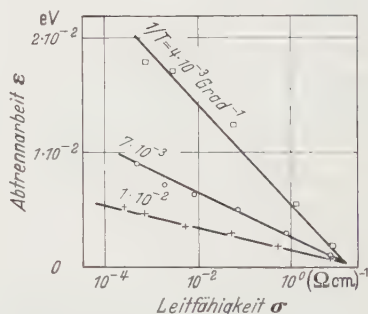


Fig. 3.

Fig. 3. Abhängigkeit der Abtrennarbeit von der Leitfähigkeit und der Temperatur (MEYERsche Regel).

auf einen reversiblen Leitfähigkeitsast. Auf diese Weise wurde die Kurvenschar der Fig. 2 gewonnen, die vier Zehnerpotenzen der Leitfähigkeit umfaßt.

Eine im Vakuum durch Temperaturerhöhung eingestellte Leitfähigkeit ist bei Zimmertemperatur wochenlang haltbar. Beim Einlassen von Stickstoff erfolgt keine Änderung der Leitfähigkeit, während beim Einlassen von Sauerstoff der Ausgangszustand wieder erreicht wird. Die dazu erforderliche Zeit beträgt bei Zimmertemperatur etwa einen Tag. Bei erhöhter Temperatur, z. B. bei 100° C erfolgt der Rückgang rascher. Die durch Erhitzen im Vakuum auf 200° C maximal erreichbare Leitfähigkeit war von Schicht zu Schicht je nach Herstellung verschieden und konnte auch nachträglich durch Erhitzen an Luft herabgesetzt werden (s. § 3).

Wichtig erscheint die Tatsache, daß die in Fig. 2 gezeigte Kurvenschar absolut reproduzierbar ist. Bei festgehaltener Temperatur zeigen

die reversiblen Äste eine Abnahme der Steigung mit zunehmender Leitfähigkeit. Diese Steigungen (Abtrennarbeiten) sind in Fig. 3 für drei verschiedene Temperaturen aufgetragen. Die Abtrennarbeit wurde aus der Formel $\sigma \sim \exp(-\varepsilon/kT)$ bestimmt (MEYERSche Regel) [3].

Der experimentelle Befund läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Im Vakuum ist die Leitfähigkeit dünner Indiumoxydschichten für Temperaturen kleiner als 100° C reversibel und kann

2. durch Erhitzen auf eine Temperatur größer als 100° C beliebig und irreversibel geändert werden.

3. Für die reversiblen Leitfähigkeitsäste besteht für konstante Temperatur ein linearer Zusammenhang zwischen der Abtrennarbeit und dem Logarithmus der Leitfähigkeit (MEYERSche Regel).

4. Beim Einlassen von Sauerstoff geht die Leitfähigkeit der Indiumoxydschicht auf den Ausgangswert zurück.

§ 3. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit in Sauerstoffatmosphäre.

Versuchsanordnung.

Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde in einem Quarzrohr gemessen, in dem ein beliebiger Sauerstoffdruck (kleiner als 760 mm Hg) meßbar eingestellt werden konnte. Die Halterung der Schicht bestand aus vertikalen Nickelstäben mit Ansätzen, zwischen denen die Quarzschicht durch die Federung der Nickelstäbe festgehalten wurde (Fig. 4). Die Platinelektroden der Schicht wurden durch zwei auf die Rückseite der Quarzplatte aufgelegte Nickelklötze auf runde, als Stromzuführung dienende Platindrähte aufgedrückt. Die Temperaturmessung erfolgte mit zwei Nickel-Chromnickel-Thermoelementen. Die Lötstelle des einen war unmittelbar unter der Mitte der Schicht angebracht, während die andere Lötstelle an der Schichthalterung angeschweißt war. Durch die gewählte geometrische Anordnung der beiden Thermoelemente konnte die maximale Temperaturdifferenz festgestellt werden, die als maximaler Fehler bei der Temperaturmessung der Schicht eingehen konnte. Ein an seiner Oberseite geschlossener elektrischer Ofen war über das Quarzrohr geschoben, so daß die Schicht in einem Hohlraum mit einem Öffnungsverhältnis kleiner 1 : 5 untergebracht war. Die Glasdurchführungen der Nickelstäbe und der Thermoelemente wurden in genügendem Abstand vom Ofen wassergekühlt und durch mehrere Glimmerscheiben vor der Strahlung des Ofens geschützt. Durch diese Anordnung war eine gute Isolation zwischen den Stromzuführungen auch bei hoher Temperatur sichergestellt. Der Einfluß des Quarzes auf die Gesamtleitfähigkeit konnte aus Messungen

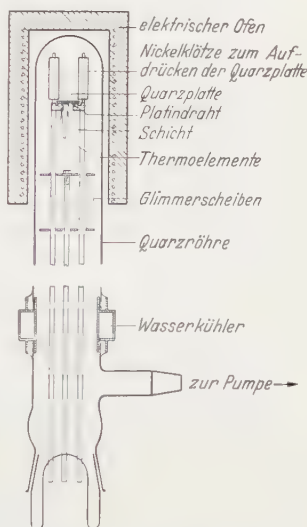


Fig. 4. Anordnung zur Messung der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit für hohe Temperaturen.

an einer leeren, mit Elektroden versehenen Quarzplatte bestimmt werden. Dabei war der durch die Quarzunterlage verursachte „Isolationsstrom“ stets um mehr als zwei Größenordnungen kleiner als der Gesamtstrom. Eine Steigerung der Temperatur jedoch über etwa 700°C schien bei den verwendeten dünnen Schichten nicht ratsam, da eine Reaktion mit der Quarzunterlage zu befürchten war.

Mit der beschriebenen Apparatur wurde die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der dünnen Indiumoxydschichten in Sauerstoffatmosphäre gemessen. Für Temperaturen unter 100°C liegt kein

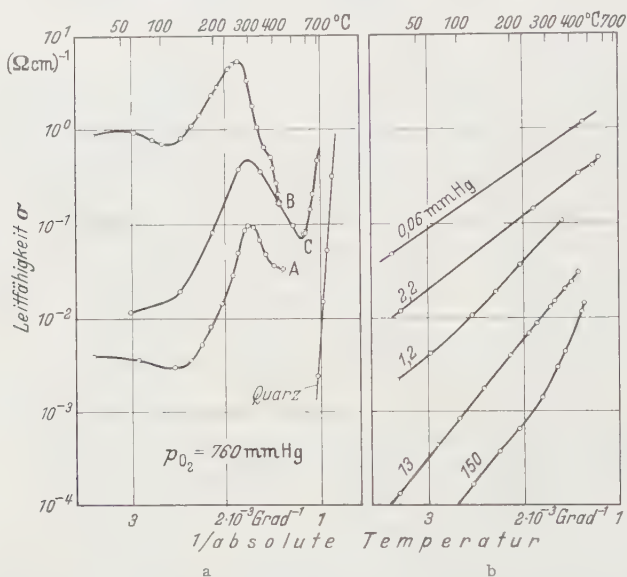


Fig. 5 a u. b. a Verhalten der Leitfähigkeit bei monotonem Erwärmen der Schicht bei einem Sauerstoffdruck von 760 mm Hg und verschiedenen Ausgangsleitfähigkeiten. Die mit „Quarz“ bezeichnete Kurve stellt den auf die Dimensionen der Indiumoxydschicht reduzierten Strom durch die Quarzunterlage dar. b Abkühlungskurven. Man erhält sie durch plötzliches Abpumpen auf den angegebenen Sauerstoffdruck und nachfolgende rasche Abkühlung. Die Steigungen liegen zwischen 0,07 eV und 0,13 eV.

Unterschied zum Verhalten im Vakuum vor. Im Temperaturbereich zwischen 150 und 500°C führten die Messungen der Leitfähigkeit nicht zu eindeutig reproduzierbaren Ergebnissen. Die Einstellung stationärer Werte war sehr träge. Um jedoch einen ungefähren Überblick über die Vorgänge zu bekommen, wurde der Temperaturbereich schlechter Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeitswerte so durchlaufen, daß die Temperatur monoton erhöht wurde, ohne die stationären Endwerte der Leitfähigkeit abzuwarten. Ein Beispiel zeigt Fig. 5 a. Ausgehend von verschiedenen Anfangsleitfähigkeiten, ist für einen Sauerstoffdruck von 760 mm Hg das Verhalten der Leitfähigkeit einer Schicht bei einer Erwärmungsgeschwindigkeit von etwa 10°C pro Minute dargestellt. Nach dem anfänglichen steilen Anstieg kann die Leitfähigkeit oberhalb 280°C

um Zehnerpotenzen abfallen, ohne daß jedoch ein stationärer Zustand zu erreichen ist. So kann man z. B. von Punkt *B* durch längeres Tempern zum Punkt *A* gelangen. Die Temperzeiten liegen in der Größenordnung von Stunden. Auch beim Abkühlen erniedrigt sich in diesem Bereich stets die Leitfähigkeit.

Die Kurven der Fig. 5b wurden so gewonnen, daß zunächst rasch auf einen bestimmten Druck abgepumpt und dann sofort der Heizofen entfernt wurde, um eine rasche Abkühlung zu erreichen. Dadurch sollten alle zeitlich träge ablaufenden Vorgänge ausgeschaltet und die

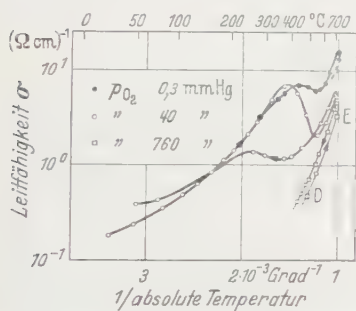


Fig. 6. Verhalten der Leitfähigkeit bei monotonem langsamem Erwärmen und Abkühlen bei verschiedenen Drücken.

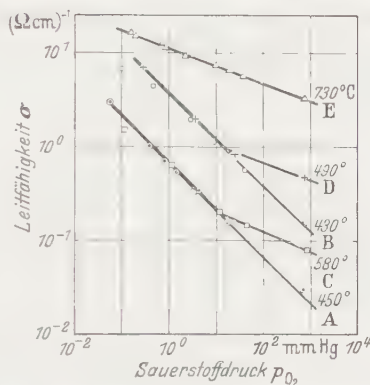


Fig. 7. Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit für verschiedene Temperaturen. Die Lage der Punkte *A*, *B* und *C* im $1/T$ -Diagramm ist in Fig. 5a, die von *D* und *E* in Fig. 6 eingezeichnet.

Einwirkung von Sauerstoff heruntergesetzt werden. Bei einer weiteren Steigerung der Temperatur nimmt die Leitfähigkeit bei etwa 500° C erneut zu. Sie ist nun eindeutig durch Druck und Temperatur bestimmt; die stationären Leitfähigkeitswerte stellen sich rasch ein. Die Reversibilität der Leitfähigkeit für Temperaturen größer als 500° C kann aus Fig. 6 ersehen werden. Die Pfeile geben die Richtung an, in der die Kurven durchlaufen wurden.

Die Beobachtung von stationären Werten der Leitfähigkeit gelang nur bei Temperaturen oberhalb von etwa 400° C. Deshalb erscheinen quantitative Aussagen über den Einfluß des Sauerstoffs auf die Leitfähigkeit nur bei höheren Temperaturen sinnvoll. Für diese Untersuchungen wurde die Schicht bei der Meßtemperatur so lange getempert, bis die Änderung der Leitfähigkeit innerhalb der Versuchszeit unmerklich geworden war. Die Leitfähigkeit einer Schicht wurde so auf die Punkte *A*, *B*, *C* (Fig. 5a), die einer anderen auf *D* und *E* (Fig. 6) eingestellt. Dann wurde der Druck variiert und die sich einstellende stationäre Leitfähigkeit gemessen. Das Ergebnis ist in Fig. 7 ersichtlich. Im $\log \sigma - \log p$ -Diagramm ergeben sich zwei verschiedene Steigungen, die auf zwei einfache Gesetzmäßigkeiten schließen lassen. Für *A* und *B*

entnimmt man in einem Druckbereich von vier Zehnerpotenzen $\sigma \sim p_{0_2}^{-0,5}$, für $E \sigma \sim p_{0_2}^{-0,19}$. Bei C und D sind beide Steigungen vertreten.

Vergleicht man die Lage der Punkte A bis E in Fig. 5a und Fig. 6 miteinander, so erkennt man, daß A und B in dem Bereich liegen, in dem keine Eindeutigkeit der Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur besteht. C und D dagegen befinden sich schon in dem Gebiet eindeutiger Leitfähigkeitswerte, was insbesondere für E gilt. Bei Erhöhung der Leitfähigkeit durch Verminderung des Druckes verläßt man für C und D offensichtlich das Gebiet eindeutiger Leitfähigkeit. Man kann die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit benutzen, um die zwei Bereiche zu definieren, die sich aus den bisherigen Versuchen in ihrem Verhalten folgendermaßen beschreiben lassen:

1. Das „Zwischengebiet“ mit einer Druckabhängigkeit $p_{0_2}^{-0,5}$ ist durch schlechte Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeitswerte gekennzeichnet und weist bei monotonem Erwärmen ein Leitfähigkeitsmaximum bei etwa 300° C auf. Im Bereich zwischen 300° C und 500° C erfolgt bei 760 mm Hg Sauerstoffdruck stets eine monotone Abnahme der Leitfähigkeit.

2. In dem Gebiet der „Eigenstörleitung“ mit einer Druckabhängigkeit $p_{0_2}^{-0,19}$ erfolgt eine rasche Einstellung der stationären Leitfähigkeitswerte, die in diesem Bereich eindeutig durch Druck und Temperatur gegeben sind.

§ 4. Untersuchungen der Lichtabsorption und der lichtelektrischen Eigenschaften.

An den dünnen Indiumoxydschichten wurde die Absorptionskonstante K gemessen, die durch die Gleichung: $I = I_0 \exp(-Kd)$ definiert ist. I_0 ist die Intensität des eingestrahnten, I die Intensität des durch die Schicht der Dicke d gegangenen Lichts. Der Einfluß der Reflexion wurde durch Messungen mit verschiedenen Schichtdicken eliminiert. Die Schichtdicken wurden aus den Interferenzfarben der Schichten ermittelt, wobei der Brechungsindex mit 2 angenommen wurde. In Fig. 8 ist die Abhängigkeit der Absorptionskonstanten von der Wellenlänge dargestellt. Bei 3,9 eV findet man einen steilen Abfall der Absorptionskonstanten. Nach der kurzwelligen Seite erfolgt ein stetiger Anstieg.

Die Absorptionsmessung wurde in der üblichen Anordnung als Vergleichsmessung mit einem Leiss-Doppelmonochromator und einer Natriumphotозelle durchgeführt, deren Strom als Spannungsabfall über einem Hochohmwiderstand mit einem Gleichspannungsverstärker gemessen wurde. Als Vergleichsobjekt dienten sowohl eine Quarzplatte ohne Schicht als auch Proben mit verschiedenen Schichtdicken.

Die in § 2 beschriebene Anordnung diente auch zur Messung der lichtelektrischen Eigenschaften des Indiumoxydes. Alle lichtelektrischen Messungen wurden im Vakuum durchgeführt. Durch das Quarzfenster wurde das unzerlegte Licht einer Quecksilberhochdrucklampe eingestrahlt.

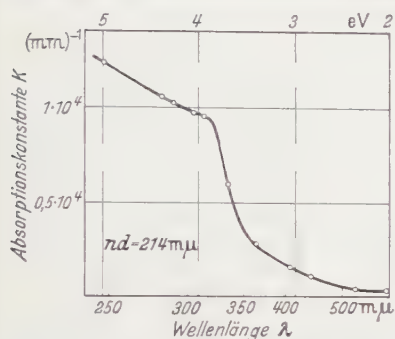


Fig. 8. Absorptionskonstante K als Funktion der Wellenlänge. Brechungsindex $n=2$.

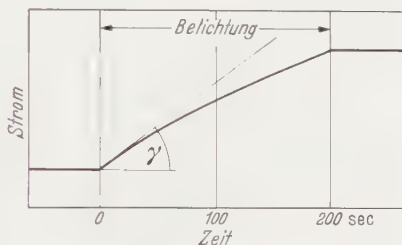


Fig. 9. Verlauf einer Registrierung.

Die Messung wurde so vorgenommen, daß zunächst die Leitfähigkeit der Schicht nach dem im § 2 beschriebenen Verfahren eingestellt wurde.

Durch das einfallende Licht der Bestrahlungsstärke B wurde der durch die Schicht fließende Strom erhöht. Die Stromerhöhung wurde registriert (Fig. 9). Im allgemeinen wurde die Schicht jedoch nur einige Sekunden belichtet, da bei der Auswertung nur die in Fig. 9 eingezeichnete Anfangssteigung des Stromanstiegs verwendet wurde. Die durch das Licht hervorgerufene Leitfähigkeitsänderung ist irreversibel. Als Leitfähigkeitsänderung ist dabei die auf die Schichtdimensionen bezogene Stromänderung zu verstehen.

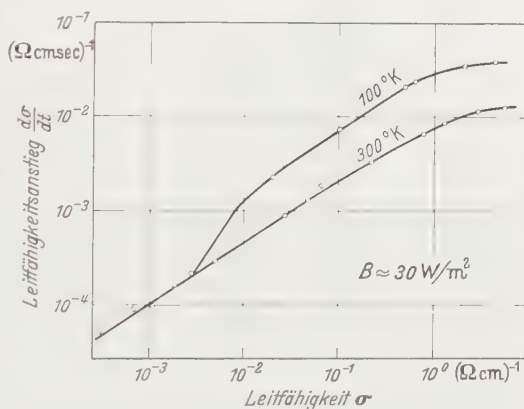


Fig. 10. $(d\sigma/dt)_{t=0}$ als Funktion der Leitfähigkeit mit der Temperatur als Parameter. Die Leitfähigkeit wurde durch Erwärmen der Schicht im Vakuum eingestellt.

In Fig. 10 ist das Ergebnis der Messungen über die Abhängigkeit des Leitfähigkeitsanstiegs $(d\sigma/dt)_{t=0}$ von der Dunkelleitfähigkeit (das ist die Leitfähigkeit vor der Belichtung) dargestellt. Die eine Kurve zeigt $d\sigma/dt$ bei Zimmertemperatur, die andere bei etwa 100°K . Aus der doppelt logarithmischen Darstellung erkennt man, daß $(d\sigma/dt)_{t=0}$ von der Dunkelleitfähigkeit abhängt, nach einem Zusammenhang, der durch $d\sigma/dt \sim \sigma^3$ wiedergegeben werden kann. Die Abhängigkeit des

Leitfähigkeitsanstiegs von der Temperatur ist in Fig. 11 dargestellt. Für große Leitfähigkeiten ist der Stromanstieg bei -180°C etwa um den Faktor 3 höher als bei Zimmertemperatur. Für kleine Leitfähigkeiten verschwindet die Temperaturabhängigkeit von $(d\sigma/dt)_{t=0}$.

Um die Abhängigkeit des Stromanstiegs von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes zu untersuchen, wurde die Schicht in einer Breite von 3 mm einfach spektral zerlegtem Licht ausgesetzt. Die Schicht war von Elektrode zu Elektrode vollständig und gleichmäßig ausgeleuchtet. Es wurde bei Zimmertemperatur gemessen und der Stromanstieg auf die Zahl der pro

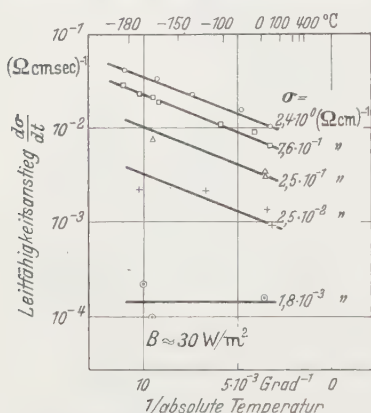


Fig. 11. Temperaturabhängigkeit von $(d\sigma/dt)_{t=0}$ mit der Dunkelleitfähigkeit als Parameter.

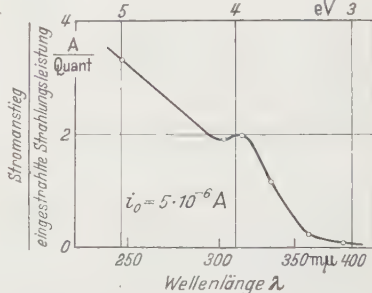


Fig. 12. Abhängigkeit des Stromanstiegs pro eingestrahlte Strahlungsleistung von der Wellenlänge bei Zimmertemperatur.

Zeiteinheit auf die Schicht einfallenden Lichtquanten (dn/dt) bezogen. Dabei ergab sich (wie aus Fig. 12 hervorgeht) im wesentlichen der gleiche qualitative Verlauf, wie ihn die Messung der Absorptionskonstante erkennen läßt (Fig. 8). Bei $313\text{ m}\mu$ ist ein Maximum von $\frac{di}{dn} / \frac{dn}{dt}$ festzustellen. Nach kürzeren Wellenlängen hin ist jedoch ein relativ steiler Anstieg zu verzeichnen.

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit des Stromanstiegs von der Bestrahlungsstärke ergab sich, daß bei Zimmertemperatur der Stromanstieg im Bereich zweier Zehnerpotenzen proportional zur Bestrahlungsstärke ist. Bei der Temperatur der flüssigen Luft dagegen liegt keine Proportionalität mehr vor (Fig. 13).

Die optischen und lichtelektrischen Messungen können zusammengefaßt werden:

1. Die Absorptionskonstante läßt das Einsetzen der Grundgitterabsorption bei etwa $350\text{ m}\mu$ erkennen.
2. Der Stromanstieg pro eingestrahlte Strahlungsleistung zeigt qualitativ die gleiche spektrale Abhängigkeit wie die Absorptionskonstante.

3. Die Abhängigkeit des Leitfähigkeitsanstiegs von der Dunkel-leitfähigkeit liefert den Zusammenhang $d\sigma/dt \sim \sigma^{\frac{1}{2}}$. (Der Dunkelstrom wurde dabei nach dem im § 2 angegebenen Verfahren eingestellt.)

4. Der Leitfähigkeitsanstieg nimmt mit zunehmender Temperatur ab, wird aber für kleine Leitfähigkeiten unabhängig von der Temperatur.

5. Der Stromanstieg ist bei Zimmertemperatur proportional zur Bestrahlungsstärke, während er bei der Temperatur der flüssigen Luft proportional zu $B^{0,6}$ gemessen wurde.

Bemerkung.

Orientierende Versuche ergaben, daß bei einer Erhöhung der Leitfähigkeit durch Beschluß mit Elektronen von 5 kV die nachfolgende Leitfähigkeitsänderung durch Lichteinstrahlung nahezu unabhängig von der Dunkel-leitfähigkeit war. Eine Leitfähigkeitserhöhung durch Dauerbestrahlung mit Licht führte dagegen zu einer Erniedrigung von $(d\sigma/dt)_{t=0}$. Diese Messungen waren jedoch schlecht reproduzierbar.

Diskussion.

Wenn man von den Messungen bei hoher Temperatur ausgeht, so liegt es nahe, im Anschluß an die Arbeiten von WAGNER [4] und die darin entwickelten Vorstellungen für Temperaturen über 500°C einen Gleichgewichtszustand des Sauerstoffs mit den Störstellen im Gitter anzunehmen. Unter dieser Voraussetzung kann als Reaktion die Gleichung zugrunde gelegt werden:



Aus ihr ergibt sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes eine Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit, die, falls man die Leitfähigkeit proportional zur Elektronenkonzentration annimmt, zu dem Zusammenhang führt:

$$\sigma \sim p_{\text{O}_2}^{-3/16}. \quad (\text{II})$$

Experimentell findet man im Gebiet der reversiblen Leitfähigkeitsänderung den Exponenten $-0,19$, der in guter Übereinstimmung mit $-\frac{3}{16} = -0,1875$ steht. Es wurden auch andere Dissoziationsstufen und Reaktionen bei der Aufstellung der Gleichung (I) in Betracht gezogen. Die dabei auftretenden Möglichkeiten konnten jedoch ausgeschlossen werden. Es ist also anzunehmen, daß die Gleichung (I) den Vorgang in dem reversiblen Leitfähigkeitsast beschreibt, der gelegentlich auch mit „Eigenstörleitung“ bezeichnet wird.

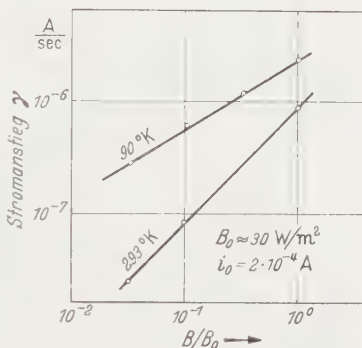


Fig. 13. Abhängigkeit des Stromanstiegs von der Bestrahlungsstärke bei verschiedenen Temperaturen.

Damit scheinen folgende Aussagen möglich:

1. Das in den dünnen Schichten vorliegende Indiumoxyd ist (zumindest bei hoher Temperatur) ein Elektronenüberschußhalbleiter.
2. Bei Temperaturen über 500°C scheint der Indiumüberschuß zum größten Teil dreifach ionisiert vorzuliegen.
3. Es handelt sich bei dem in dünner Schicht vorliegenden Indiumoxyd um In_2O_3 .

Damit ist die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit im Gebiet der Eigenstörleitung gedeutet als Gleichgewicht zwischen dem Sauerstoffdruck und der Störstellenkonzentration im Indiumoxyd (eventuell auch nur an den Kristallitoberflächen).

Dieser Gleichgewichtszustand scheint sich nun offenbar nach niedrigeren Temperaturen und Drucken nicht fortzusetzen. Man gelangt in das in § 3 definierte Zwischengebiet, das ganz andere Eigenschaften aufweist. Das Zwischengebiet kann nach der Seite tieferer Temperaturen abgegrenzt werden durch das Gebiet der „Störleitung“, das von etwa 270°C abwärts anschließt. In diesem Temperaturbereich kann man aus den Erfahrungen, die man beim Oxydieren dünner Indiumoxydschichten macht, schließen, daß die in der Schicht als Indiumüberschuß vorhandenen Störstellen noch nicht merklich mit dem Sauerstoff reagieren können. Die Temperatur, bei der eine Reaktion der Sauerstoffatmosphäre mit dem Indiumüberschuß beobachtet werden kann, liegt oberhalb 300°C und ist das Gebiet, in welchem eine Leitfähigkeitsabnahme bei zunehmender Temperatur zu beobachten ist (Fig. 5a). Daher ist unterhalb 270°C mit einem konstanten Störstellengehalt der Schicht zu rechnen, der durch die Herstellung und Vorbehandlung festliegt. Aber auch bei den Abkühlungskurven in Fig. 5b ist der Störstellengehalt auf Grund des experimentellen Vorgehens als nahezu konstant zu betrachten, so daß aus der Steigung der Kurven die Abtrennarbeit für die Leitungselektronen entnommen werden kann. ϵ liegt zwischen 0,07 und 0,13 eV.

Die im Vakuum ausgeführten Versuche (§ 2) zeigen nun aber, daß das Verhalten der Leitfähigkeit im „Störleitungsgebiet“ nicht durch den Störstellengehalt allein bestimmt sein kann. Die Annahme, daß die Leitfähigkeit durch die Dissoziation der Störstellen hervorgerufen wird, kann nämlich nur eine reversible Leitfähigkeitsänderung zur Folge haben. Der irreversible Leitfähigkeitsanstieg im Vakuum beim Erwärmen über 100°C zwingt zu der Annahme, daß die Änderung der Leitfähigkeit (um z.B. vier Größenordnungen) mit dem Sauerstoff zusammenhängt, zumal durch Einlassen von Sauerstoff der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt wird, während Einlassen von Stickstoff ohne Wirkung bleibt.

Eine Deutung der Vorgänge im Störleitungsgebiet soll versucht werden durch die Annahme einer Beladung der Schicht mit Sauerstoff, wie sie auch von ENGELL und HAUFFE bei verschiedenen Halbleitern zur Deutung von Leitfähigkeitsmessungen angenommen wird [5]. Die Beladung wird für die Leitfähigkeit wirksam, wenn Sauerstoff an der Oberfläche unter Bildung von O^- oder O^{--} Elektronen bindet. Eine besondere Wirksamkeit dieser an den Korngrenzen und an den Oberflächen chemisorbierten negativen Sauerstoffatome kommt dadurch zustande, daß sie zusammen mit positiv geladenen Störstellen eine SCHOTTKYSche Randschicht [6] bilden.

Die im Vakuum bei 200°C auftretende maximale Leitfähigkeit war bei verschiedenen Schichten verschieden, konnte jedoch bei der einzelnen Schicht reproduziert werden. Sie scheint die Leitfähigkeit zu sein, die nach Beseitigung der Beladung durch Erwärmen im Vakuum dem wahren Störstellengehalt entspricht.

Die bei etwa 300°C beginnende Abnahme der Leitfähigkeit soll als Reaktion des Sauerstoffs mit den Störstellen gedeutet werden. Dadurch muß sich der Störstellengehalt beträchtlich erniedrigen. Diese Reaktion kann erst bei einer Temperatur auftreten, bei der die Diffusion merklich ist. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß ein Verdampfen des Indiumüberschusses bei diesen Temperaturen auftritt.

Auch die Messungen des lichtelektrischen Effekts sollen durch die Beladung der Oberfläche mit Sauerstoff erklärt werden. Bei Lichteinstrahlung werden in der Schicht durch Grundgitterabsorption Defektelektronen gebildet, welche in dem Feld der Randschicht zu den negativen O^- -Ionen an die Oberfläche gezogen werden und eine Entladung zu neutralem Sauerstoff herbeiführen, der im Vakuum abgepumpt werden kann. Daß die Grundgitterabsorption bei dem beobachteten Leitfähigkeitsanstieg entscheidend ist, kann aus dem Vergleich der Absorptionskurve mit Fig. 12 ersehen werden.

Eingehendere Untersuchungen der Halbleitereigenschaften von Indiumoxyd sind uns bis jetzt nicht bekanntgeworden. Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse lassen jedoch gemeinsame Züge mit anderen Halbleitern erkennen. Der Einfluß von Gasen auf die Leitfähigkeit polykristalliner Halbleiter wurde von verschiedenen Autoren beschrieben.

So beobachtete E. MOLLWO [7] die Adsorption von Sauerstoff an Zinkoxyd, die sich durch eine Herabsetzung der Leitfähigkeit bemerkbar macht, und findet, daß eine erheblich größere Sauerstoffmenge adsorbiert wird, als der Abnahme der Elektronenkonzentration entspricht. MILLER und MORRISON beobachteten, daß am Zinkoxyd nach vorherigem

Ausheizen die Adsorption von Sauerstoff bei 425°C maximal ist und geben ein Modell an, das den oberflächlich adsorbierten Sauerstoff in Zusammenhang mit der Leitfähigkeit bringt [8], [9]. H. FRITSCHÉ findet bei kathodisch aufgestäubtem Zinkoxyd ein ähnliches Verhalten wie das in § 2 beschriebene [10]. Ein direkter Vergleich kann aber wohl wegen der verschiedenartigen Herstellung der Schichten nicht gezogen werden. FRITSCHÉ nimmt bei seinen kathodisch aufgestäubten Schichten an, daß der Sauerstoff bei der Zerstäubung mit ins Gitter eingebaut wird und bei etwa 300°C herausdiffundiert. Ein Unterschied besteht auch darin, daß bei den von FRITSCHÉ hergestellten Schichten die irreversible Leitfähigkeitserhöhung durch Einlassen von Luft nicht verschwindet und die ursprüngliche Leitfähigkeit erst wieder durch Temperung im Sauerstoff erreicht werden kann. Dabei war überdies eine Veränderung des Störstellengehalts und der Struktur der Schicht zu beobachten, was gerade bei den an Indiumoxydschichten durchgeführten Versuchen auszuschließen ist.

Das Zwischengebiet wird beim Zinkoxyd in einer Arbeit von F. STÖCKMANN [11] sowie von MORRISON [12] mit verschiedenen Methoden untersucht. Während STÖCKMANN die Leitfähigkeitsabnahme bei etwa 300°C als Reaktion des Störstellengehalts mit dem Sauerstoff deutet, nimmt MORRISON eine Abnahme der Leitfähigkeit durch Beladung mit Sauerstoff an. Eine Erklärung für den auch an den dünnen ZnO -Schichten beobachteten starken Leitfähigkeitsanstieg vor Einsetzen der Reaktion mit dem Sauerstoff wird bei STÖCKMANN nicht gegeben.

Eine Erniedrigung der Leitfähigkeit durch adsorbierten Sauerstoff wurde beim Zinkoxyd nicht nur an polykristallinen Proben sondern auch an Einkristallen (-180°C bis $+300^{\circ}\text{C}$) beobachtet [14]. Zu den lichtelektrischen Messungen ist zu bemerken, daß hier das Verhalten von Indiumoxyd von dem des Zinkoxyds, abweicht. Ein sog. „schneller“, reversibler Prozeß wurde beim Indiumoxyd nicht gefunden. Auch der „langsame“ irreversible Prozeß, der beim Zinkoxyd von H. WEISS [13] untersucht wurde, zeigt in seiner Abhängigkeit vom Dunkelstrom ein anderes Verhalten.

Die Zusammenfassung befindet sich unter der Überschrift sowie am Ende der Paragraphen 2, 3 und 4.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor E. MOLLWO für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre Förderung herzlich danken. Für die Bereitstellung apparativer Hilfsmittel bin ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet.

Literatur.

- [1] MOLLWO, E.: Reichsber. Phys. **1**, 1 (1944). — [2] GMELIN: Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 37, S. 66. — [3] MEYER, W., u. H. NELDEL: Z. techn. Phys. **18**, 588 (1937). — [4] BAUMBACH, H. v., u. C. WAGNER: Z. phys. Chem., Abt. B **22**, 199 (1953). — [5] ENGELL, H.-J., u. K. HAUFFE: Z. Elektrochem. **57**, H. 8, 762—773. — [6] SCHOTTKY, W.: Z. Physik **118**, 539 (1942). — [7] MOLLWO, E.: Forsch. u. Fortschr. **26**, Sonderh. 3, 13. — [8] MORRISON, S. R., and P. H. MILLER: University of Pennsylvania Technical Report 6, 3. Sept. 1952. — [9] MILLER, P. H., and S. R. MORRISON: University of Pennsylvania Technical Report 5, 6. Aug. 1952. — [10] FRITSCH, H.: Z. Physik **133**, 422 (1952). — [11] STÖCKMANN, F.: Z. Physik **127**, 563 (1950). — [12] MORRISON, S. R.: University of Pennsylvania Technical Report 4, 7. Aug. 1952. — [13] WEISS, H.: Z. Physik **132**, 355 (1952). — [14] HEILAND, G.: Z. Physik **138**, 459 (1954).

Erlangen, Institut für Angewandte Physik

Eine Theorie des Gravitationsfeldes mit einer Feldfunktion.

Von

A. PAPAPETROU.

(Eingegangen am 31. August 1954.)

Es wird eine neue Theorie des Gravitationsfeldes entwickelt, welche nur eine Feldfunktion besitzt. Die aus ihr folgenden Hauptergebnisse werden abgeleitet und ihre physikalische Bedeutung diskutiert.

In zwei früheren Arbeiten des Verfassers¹ wurde eine Theorie des Gravitationsfeldes mit zwei Feldfunktionen formuliert und eingehend diskutiert. Die Diskussion ergab jedoch einige Schwierigkeiten prinzipieller Art, welche dieser Theorie anhaften. In der vorliegenden Arbeit werden wir eine Gravitationstheorie mit nur einer Feldfunktion entwickeln, welche, wie wir schon am Ende von II vermuten konnten, von diesen Schwierigkeiten frei ist. Wir werden uns bemühen, eine nach Möglichkeit selbständige Darstellung der physikalischen Seite der neuen Theorie zu geben. Dabei wird es aber unvermeidlich, bei der Diskussion von einigen mathematischen Fragen, welche für die Theorie von Wichtigkeit sind, auf die Ergebnisse der Diskussion von ähnlichen Fragen in I und II zurückzugreifen, da sonst die vorliegende Arbeit unnötig lang werden würde. Die Gründe, die uns zur Diskussion von Gravitationstheorien des in I bzw. hier betrachteten Typus führten, sind in der Einleitung von I ausführlich beschrieben.

1. Das Linienelement der neuen Theorie.

Die erste Grundhypothese unserer neuen Theorie stimmt mit derjenigen in I überein und besagt, daß der vierdimensionale Raum ein spezieller RIEMANNScher Raum ist von solcher Beschaffenheit, daß in gewissen Koordinatensystemen das Linienelement die Form I (2.1) hat²,

$$ds^2 = -e^\varphi (dx^2 + dy^2 + dz^2) + e^\chi dt^2. \quad (1.1)$$

Die zweite Grundhypothese, welche die hier zu entwickelnde Theorie kennzeichnet, ist, daß es nur eine unabhängige Feldfunktion, es sei die Funktion φ , gibt; die andere Funktion wird also als eine noch zu wählende Funktion von φ angesehen,

$$\chi = \chi(\varphi). \quad (1.2)$$

¹ Math. Nachr. **12**, 129, 143 (1954); im folgenden als I und II zitiert.

² I (2.1) bedeutet Formel (2.1) von I.

Für das Variationsprinzip nehmen wir die in der allgemeinen Relativitätstheorie bzw. in I verwendete LAGRANGE-Funktion an,

$$\mathfrak{L} = \mathfrak{L}_{\text{gr}} + \mathfrak{L}_{\text{mat}}; \quad (1.3)$$

$$\mathfrak{L}_{\text{gr}} = g^{\alpha\beta} (I_{\alpha\nu}^{\mu} I_{\beta\mu}^{\nu} - I_{\alpha\beta}^{\mu} I_{\mu\nu}^{\nu}), \quad (1.3a)$$

$$\mathfrak{L}_{\text{mat}} = \kappa g_{\mu\nu} \mathfrak{T}^{\mu\nu}. \quad (1.3b)$$

Ferner werden wir auch hier, wie in I, die dynamische Gleichung der allgemeinen Relativitätstheorie

$$\mathfrak{T}_{\mu;\nu}^{\nu} \equiv \mathfrak{T}_{\mu,\nu}^{\nu} - \frac{1}{2} \mathfrak{T}^{\alpha\beta} g_{\alpha\beta,\mu} = 0, \quad (1.4)$$

als eine zusätzliche Forderung einführen.

Da wir jetzt nur eine Feldfunktion haben, wird uns das Variationsprinzip ebenfalls nur eine Feldgleichung geben. Diese Feldgleichung könnten wir unmittelbar aus der in I angegebenen Form von \mathfrak{L}_{gr} , unter Beachtung der Abhängigkeit (1.2), durch direkte Rechnung finden. Statt dessen wollen wir hier eine allgemeinere Ableitung geben. Wir gehen von der bekannten Identität

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial g^{\mu\nu}}, \alpha \right) - \frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial g^{\mu\nu}} = - \left(\mathfrak{R}_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} \mathfrak{R} \right) \quad (1.5)$$

aus und berechnen mit ihrer Hilfe den Ausdruck $\left(\frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial \varphi}, \alpha \right) - \frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial \varphi}$. Die Funktion φ ist zunächst in g^{11} , g^{22} , g^{33} und g^{00} enthalten:

$$g^{11} = g^{22} = g^{33} = -e^{-\varphi}, \quad g^{00} = e^{-\chi(\varphi)}. \quad (1.6)$$

Differentiation von (1.6) liefert

$$g^{11}, \alpha = g^{22}, \alpha = g^{33}, \alpha = e^{-\varphi} \varphi, \alpha, \quad g^{00}, \alpha = -e^{-\chi} \frac{d\chi}{d\varphi} \varphi, \alpha. \quad (1.7)$$

Diese Größen enthalten also φ und φ, α . Eine elementare Rechnung ergibt nun

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial \varphi, \alpha} &= \sum_{\mu} \frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial g^{\mu\mu}, \alpha} \frac{\partial g^{\mu\mu}, \alpha}{\partial \varphi, \alpha} = e^{-\varphi} \frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial g^{11}, \alpha} - e^{-\chi} \frac{d\chi}{d\varphi} \frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial g^{00}, \alpha}, \\ \frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial \varphi} &= \sum_{\mu} \left(\frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial g^{\mu\mu}, \alpha} \frac{\partial g^{\mu\mu}, \alpha}{\partial \varphi} + \frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial g^{\mu\mu}} \frac{\partial g^{\mu\mu}}{\partial \varphi} \right) \\ &= e^{-\varphi} \frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial g^{11}, \alpha} - e^{-\chi} \frac{d\chi}{d\varphi} \frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial g^{00}, \alpha} - \varphi, \alpha \left[e^{-\varphi} \frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial g^{11}, \alpha} + \frac{d}{d\varphi} \left(e^{-\chi} \frac{d\chi}{d\varphi} \right) \frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial g^{00}, \alpha} \right]. \end{aligned}$$

Daraus folgt weiter

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial \varphi}, \alpha \right) - \frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial \varphi} = e^{-\varphi} \left[\left(\frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial g^{11}, \alpha} \right) - \frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial g^{11}} \right] - e^{-\chi} \frac{d\chi}{d\varphi} \left[\left(\frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial g^{00}, \alpha} \right) - \frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial g^{00}} \right].$$

Und schließlich, unter Beachtung von (1.5) und (1.6)

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial \varphi, \alpha}\right)_{,\alpha} - \frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial \varphi} = \mathfrak{N}_i - \frac{3}{2} \mathfrak{R} + \frac{d\chi}{d\varphi} \left(\mathfrak{N}_0^0 - \frac{1}{2} \mathfrak{R} \right). \quad (1.8)$$

Für $\mathfrak{L}_{\text{mat}}$ findet man aus (1.3 b) und (1.1)

$$\mathfrak{L}_{\text{mat}} = \kappa (-e^{\varphi} \mathfrak{T}^{ii} + e^{\chi} \mathfrak{T}^{00}).$$

Daraus folgt

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{mat}}}{\partial \varphi, \alpha}\right)_{,\alpha} - \frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{mat}}}{\partial \varphi} = \kappa \left(e^{\varphi} \mathfrak{T}^{ii} - e^{\chi} \frac{d\chi}{d\varphi} \mathfrak{T}^{00} \right) \left. \begin{aligned} & \\ & = -\kappa \left(\mathfrak{T}_i^i + \frac{d\chi}{d\varphi} \mathfrak{T}_0^0 \right). \end{aligned} \right\} \quad (1.9)$$

Die Feldgleichung folgt aus (1.8) und (1.9) und lautet

$$\mathfrak{N}_i^i - \frac{3}{2} \mathfrak{R} + \frac{d\chi}{d\varphi} \left(\mathfrak{N}_0^0 - \frac{1}{2} \mathfrak{R} \right) = \kappa \left(\mathfrak{T}_i^i + \frac{d\chi}{d\varphi} \mathfrak{T}_0^0 \right). \quad (1.10)$$

Die dynamische Gleichung (1.4) nimmt, unter Beachtung der Abhängigkeit (1.2), die Form an:

$$\mathfrak{T}_{\mu, \nu} = \frac{1}{2} \varphi_{, \mu} \left(\mathfrak{T}_i^i + \frac{d\chi}{d\varphi} \mathfrak{T}_0^0 \right). \quad (1.11)$$

Im Ausdruck für die Gravitationskraftdichte tritt also als der die Materie vertretende Faktor dieselbe Größe $\mathfrak{T}_i^i + \frac{d\chi}{d\varphi} \mathfrak{T}_0^0$ auf, welche in der Feldgleichung die Rolle der Materie als Quelle des Gravitationsfeldes beschreibt. Wir wollen diese Größe der Kürze halber als die gravitierende Dichte der Materie bezeichnen.

Für die Bestimmung der Funktion $\chi(\varphi)$ werden wir uns auf die von LAUE bei der Darstellung der NORDSTRÖMSchen Gravitationstheorie gegebene Form des Äquivalenzsatzes stützen¹. Wir werden also verlangen, daß bei einem statischen materiellen System das über den 3-dimensionalen Raum genommene Integral der gravitierenden Dichte der Gesamtenergie des betrachteten Systems proportional sei.

Eine erste Möglichkeit, diesen Äquivalenzsatz zu befriedigen, liefert die NORDSTRÖMSche Theorie selbst, bei welcher $\chi(\varphi) = \varphi$ ist. Das NORDSTRÖMSche Gravitationspotential φ_N hängt mit unserer Feldfunktion φ durch die Gleichung $\varphi = 2 \lg \varphi_N$ zusammen. Schreibt man die Feldgleichung (1.10) mit $d\chi/d\varphi = 1$ für das NORDSTRÖMSche Potential φ_N um, so ergibt sich als gravitierende Dichte nicht gerade die aus unserer Dichte $\mathfrak{T}_i^i + \frac{d\chi}{d\varphi} \mathfrak{T}_0^0$ folgende Größe $\mathfrak{T}_\alpha^\alpha$, sondern $\frac{1}{\varphi_N} \mathfrak{T}_\alpha^\alpha$. Und in der Tat läßt sich dann mit Hilfe einer etwas komplizierten Rechnung zeigen, daß bei einem statischen Gravitationsfeld das Integral $\int \frac{1}{\varphi_N} \mathfrak{T}_\alpha^\alpha dv$

¹ LAUE, M. v.: Jb. Rad. u. Elektronik 14, 263 (1917).

proportional der Gesamtenergie $\int (\mathfrak{T}_0^0 - \mathfrak{T}_i^i) dv$ des betrachteten Systems ist. Die NORDSTRÖMSche Theorie läßt alle LORENTZ-Transformationen zu und kann als eine skalare Theorie des Gravitationsfeldes im Rahmen der speziellen Relativitätstheorie aufgefaßt werden. Sie führt aber zu einer verschwindenden Lichtablenkung und einer falschen Merkurperiheldrehung, weshalb man sie als physikalisch unbefriedigend bezeichnen mußte.

Wir werden hier nicht versuchen, alle Funktionen $\chi(\varphi)$ anzugeben, welche den obigen Äquivalenzsatz — sei es auch auf dem kompliziertesten Wege — befriedigen können, sondern auf eine besondere Funktion hinweisen, bei welcher der Äquivalenzsatz in ziemlich allgemeiner und sehr einfacher Weise erfüllt ist. Es gilt nämlich ein allgemeines Theorem, wonach in jeder Feldtheorie, deren LAGRANGE-Funktion keine höheren als die ersten Ableitungen der Feldfunktionen enthält und in diesen quadratisch-homogen ist, die Gesamtenergie eines statischen Systems durch

$$E = \int (\mathfrak{T}_0^0 - \mathfrak{T}_i^i) dv \quad (1.12)$$

gegeben ist¹. Der einfachste Weg, den LAUESchen Äquivalenzsatz zu befriedigen, besteht also darin, daß man $d\chi/d\varphi = -1$, d. h.

$$\chi(\varphi) = -\varphi \quad (1.13)$$

setzt².

Wir wollen uns im folgenden ausschließlich mit dem Fall (1.13) beschäftigen. Wir werden also diejenige Gravitationstheorie entwickeln, die sich unter Zugrundelegung eines speziellen RIEMANNschen Raumes mit dem Linienelement

$$ds^2 = -e^\varphi (dx^2 + dy^2 + dz^2) + e^{-\varphi} dt^2 \quad (1.14)$$

formulieren läßt. Die Feldgleichung dieser Theorie erhalten wir sofort aus (1.10), wenn wir $d\chi/d\varphi = -1$ setzen:

$$2\mathfrak{R}_0^0 = \kappa (\mathfrak{T}_0^0 - \mathfrak{T}_i^i). \quad (1.15)$$

Diese Feldgleichung ist mit der einen der zwei Feldgleichungen I (7.3) der in I entwickelten Theorie identisch, und zwar derjenigen, welche nicht kovariant ist. Die dynamische Gleichung (1.11) wird mit $d\chi/d\varphi = -1$

$$\mathfrak{T}_{\mu,\nu} = -\frac{1}{2} \varphi_{,\mu} (\mathfrak{T}_0^0 - \mathfrak{T}_i^i). \quad (1.16)$$

In den nächsten Abschnitten werden wir zunächst die Frage diskutieren, bis zu welchem Grade durch das Linienelement (1.14) ein

¹ Vgl. PAPAPETROU, A.: Proc. Roy. Irish Acad., Sect. A **51**, 203 (1947).

² Die scheinbar allgemeinere Beziehung $\chi = -\varphi + \text{const}$ läßt sich durch eine Änderung der Zeiteinheit sofort in die Form (1.13) bringen.

absolutes Koordinatensystem des 4-dimensionalen Raumes definiert ist. Erst später kommen wir dann auf die ausführliche Formulierung und Diskussion der Theorie zurück.

2. Der ebene Raum.

Die Form (1.14) des Linienelementes führt zu einer wesentlich engeren Charakterisierung des Raumes, als es die in I zugrunde gelegte Form (1.1) mit den zwei voneinander unabhängigen Feldfunktionen φ und χ tut. Zu einer ersten Bestätigung dieser Behauptung gelangt man durch die Untersuchung der möglichen Funktionen φ , die in (1.14) einem ebenen Raum entsprechen. Statt der Gleichungen

$$R_{\mu\nu\alpha\beta} = 0 \quad (2.1)$$

darf man in diesem Fall von den daraus folgenden einfacheren Gleichungen

$$R_{\mu\nu} = 0 \quad (2.2)$$

ausgehen. Die Ausdrücke für $R_{\mu\nu}$ erhalten wir unmittelbar aus I (7.1), wenn wir in diesen Formeln $\chi = -\varphi$ setzen:

$$\left. \begin{aligned} R_{kl} &= -\frac{1}{2} \varphi_{,k} \varphi_{,l} + \frac{1}{2} \delta_{kl} [(e^{2\varphi} \varphi_{,0})_{,0} - \varphi_{,ii}] \\ R_{k0} &= -\frac{1}{2} \varphi_{,k} \varphi_{,0} - \varphi_{,k0} \\ R_{00} &= -\frac{3}{2} (\varphi_{,0})^2 - \frac{1}{2} e^{-2\varphi} \varphi_{,ii} - \frac{3}{2} \varphi_{,00} \end{aligned} \right\} \quad (2.3)$$

Betrachten wir zunächst die Gleichungen $R_{12} = R_{23} = R_{31} = 0$, so folgt aus (2.3)

$$\varphi_{,1} \varphi_{,2} = \varphi_{,2} \varphi_{,3} = \varphi_{,3} \varphi_{,1} = 0. \quad (2.4a)$$

Ebenfalls ergibt sich für die Gleichungen $R_{11} = R_{22} = R_{33} = 0$:

$$(\varphi_{,1})^2 = (\varphi_{,2})^2 = (\varphi_{,3})^2 = (e^{2\varphi} \varphi_{,0})_{,0} - \varphi_{,ii}. \quad (2.4b)$$

Durch Kombination von (2.4a) und (2.4b) findet man

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{,1} = \varphi_{,2} = \varphi_{,3} &= 0 \\ \varphi_{,00} + 2(\varphi_{,0})^2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (2.5)$$

Weiter folgt aus $R_{00} = 0$,

$$\varphi_{,00} + (\varphi_{,0})^2 = 0. \quad (2.5a)$$

Aus der zweiten Gleichung von (2.5) und (2.5a) folgt dann

$$\varphi_{,0} = 0.$$

Die Gleichungen (2.2) führen also zu

$$\varphi = \text{const.} \quad (2.6)$$

Dann sind aber ersichtlich auch die Gleichungen (2.1) erfüllt, so daß (2.6) tatsächlich die notwendige und hinreichende Bedingung für einen ebenen Raum darstellt.

Dieses Ergebnis zeigt einen ersten wichtigen Unterschied zwischen den Linienelementen I (2.4) und (1.14). Wie wir in II, § 3 gezeigt haben, läßt das Linienelement I (2.4) im Falle des ebenen Raumes neben der einfachsten Lösung $q, \chi = \text{const}$ noch eine ganze Mannigfaltigkeit von anderen Lösungen zu. In der Gravitationstheorie stellen aber alle diese nichtkonstanten q und χ scheinbare Gravitationsfelder dar. Diese vom Linienelement I (2.4) zugelassenen scheinbaren Gravitationsfelder konnten wir in II erst mit Hilfe der Randbedingung, $g_{\mu\nu} \rightarrow \eta_{\mu\nu}$ für $r \rightarrow \infty$, ausschließen. Dagegen ist bei Zugrundelegung des Linienelements (1.14) die Lage ganz anders: Allein die Form des Linienelementes genügt dann, um alle scheinbaren Gravitationsfelder im Falle des ebenen Raumes auszuschließen.

3. Die infinitesimalen Transformationen.

Die nächste wichtige Frage hängt mit dem nichtinvarianten Charakter der Feldgleichung (1.15) zusammen. Wie wir in II, § 1 ausführlich gezeigt haben, ist eine Theorie mit solchen Feldgleichungen nur dann als abgeschlossen anzusehen, wenn durch die Forderung der Erhaltung der postulierten Form des Linienelementes nur solche Koordinatentransformationen zugelassen werden, denen gegenüber die Feldgleichungen invariant sind. Da unsere jetzige Feldgleichung (1.15) mit der zweiten von I (7.3) übereinstimmt, so werden auch hier für die Invarianz der Feldgleichung nur Transformationen der Art I (7.4), d.h. Transformationen mit $x'^0{}_{,i} = 0$ zugelassen. Die Frage, die wir jetzt zu diskutieren haben, ist also, ob die Beziehung

$$\left. \begin{aligned} dx'^2 &= e^{\varphi'} (dx'^2 + dy'^2 + dz'^2) - e^{-\varphi'} dt'^2 \\ &= -e^{\varphi'} (dx'^2 + dy'^2 + dz'^2) + e^{-\varphi'} dt'^2 \end{aligned} \right\} \quad (3.4)$$

— wobei φ' von φ verschieden sein darf — nur durch Transformationen mit $x'^0{}_{,i} = 0$ befriedigt werden kann. Wäre dies der Fall, so wäre unsere jetzige Theorie auch in dieser zweiten Hinsicht der in I, II entwickelten Theorie gegenüber überlegen.

Wir betrachten die den in II, § 2 diskutierten ähnlichen infinitesimalen Transformationen, welche die Beziehung (3.1) befriedigen. Wir setzen also

$$x'^\mu = x^\mu + \varepsilon \xi^\mu(x^\alpha), \quad \varphi' = \varphi + \varepsilon \Phi. \quad (3.2)$$

Die zehn Gleichungen, denen ξ^μ und Φ genügen müssen, erhalten wir unmittelbar aus II (2.5) durch die Substitution $\chi = -\varphi$, $X = -\Phi$:

$$\left. \begin{aligned} \xi^1{}_{,1} &= \xi^2{}_{,2} = \xi^3{}_{,3} = -\xi^0{}_{,0} = -\frac{1}{2}\Phi \\ \xi^1{}_{,2} + \xi^2{}_{,1} &= \xi^2{}_{,3} + \xi^3{}_{,2} = \xi^3{}_{,1} + \xi^1{}_{,3} = 0 \\ e^{2\varphi} \xi^1{}_{,0} - \xi^0{}_{,1} &= e^{2\varphi} \xi^2{}_{,0} - \xi^0{}_{,2} = e^{2\varphi} \xi^3{}_{,0} - \xi^0{}_{,3} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (3.3)$$

Die Bestimmung von ξ^μ und Φ wird erleichtert, wenn man die zu II (2.9) analogen Gleichungen berücksichtigt. Wir erhalten diese Gleichungen aus II (2.9) wieder durch die Substitution $\chi = -\varphi$, $X = -\Phi$:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{,ik} &= 0 \\ \Phi_{,i}\varphi_{,k} + \Phi_{,k}\varphi_{,i} &= \delta_{ik} \left(\frac{1}{\Omega^2} \Phi_{,0} \right)_{,0} - 2\varphi_{,i0}\xi^0_{,k} - 2\varphi_{,k0}\xi^0_{,i} \\ \delta_{kl} \left(\frac{1}{\Omega} \Phi_{,0} \right)_{,i} - \delta_{il} \left(\frac{1}{\Omega} \Phi_{,0} \right)_{,k} &= 2(\Omega_{,kl}\xi^0_{,i} - \Omega_{,il}\xi^0_{,k}) \end{aligned} \right\} \quad (3.4)$$

Dabei hat jetzt Ω , der Beziehung II (2.10) entsprechend, die Bedeutung

$$\Omega = e^{-\varphi}. \quad (3.5)$$

Aus den Gleichungen (3.4) kann man eine Anzahl von Bedingungen ableiten, denen φ genügen muß, damit es Transformationen mit $\xi^0_{,i} \neq 0$ gibt. Solche sind z.B. die Bedingungen II (2.13), welche hier mit der einzigen Änderung gelten, daß jetzt Ω die Bedeutung (3.5) hat. Auf die nähere Untersuchung dieser Bedingungen wollen wir aber hier verzichten, da man auf diesem Wege nur sehr schwer zum Ziele kommen dürfte. Statt dessen werden wir versuchen, die uns interessierenden Fragen durch die ausführliche Diskussion von zwei Spezialfällen zu klären.

Wir betrachten zunächst wieder den ebenen Raum. Es sei also im Koordinatensystem x^μ

$$\varphi = \text{const.}$$

Die Beziehungen (3.4) liefern dann

$$\Phi_{,\mu\nu} = 0.$$

Daraus folgt, daß Φ eine lineare Funktion der Koordinaten sein muß,

$$\Phi = \alpha_i x^i + \lambda t + \mu, \quad (3.6)$$

α_i , λ und μ willkürliche Konstanten. Setzt man den Wert (3.6) in (3.3) ein, so lassen sich diese Gleichungen ohne weiteres integrieren. Das Ergebnis lautet

$$\left. \begin{aligned} \xi^i &= \frac{\alpha_i}{4} (x^2 + y^2 + z^2 + t^2) - \frac{1}{2} x^i \Phi + \tilde{\xi}^i \\ \xi^0 &= e^{2\varphi} \left[-\frac{\lambda}{4} (x^2 + y^2 + z^2 + t^2) + \frac{1}{2} t \Phi \right] + \tilde{\xi}^0 \end{aligned} \right\} \quad (3.7)$$

Die $\tilde{\xi}^\alpha$ sind Lösungen der homogenen Gleichungen (3.3) — d.h. dieser Gleichungen mit $\Phi = 0$ — und stellen Transformationen des LORENTZ-Typus dar. Daß man für $\varphi = \text{const}$ die LORENTZ-Transformationen auf alle Fälle haben wird, sieht man sofort ein, wenn man bemerkt,

daß durch die Transformation

$$x'^i = \alpha x^i, \quad x'^0 = \frac{1}{\alpha} x^0; \quad \alpha = e^{\varphi/2}, \quad (3.8)$$

das Linienelement (1.14) auf die MINKOWSKISCHE Form zurückgeführt wird. Auch die Konstante μ in (3.6) weist auf eine Transformation des Typus (3.8) hin. Dagegen stehen die vier ersten Terme im Ausdruck (3.6) von Φ in Widerspruch zu dem im vorigen Abschnitt bewiesenen Theorem, wonach $\varphi' = \text{const}$ und daher auch $\Phi = \text{const}$ sein muß. Dieses Ergebnis hat die einfache Bedeutung, daß es infinitesimale Transformationen gibt, die sich nicht zu endlichen Transformationen erweitern lassen. Solche infinitesimalen Transformationen werden keinen strengen Lösungen von (3.1) entsprechen und dürfen deshalb bei unseren Betrachtungen ohne weiteres weggelassen werden. Im Falle $\varphi = \text{const}$ sind also nur diejenigen infinitesimalen Transformationen annehmbar, die den Werten $\alpha_i = \lambda = 0$ entsprechen.

Es sei noch bemerkt, daß die Existenz, im Falle $\varphi = \text{const}$, der LORENTZ-Transformationen, bei welchen $\xi^0_{,i} = 0$ ist, keine Schwierigkeit für unsere Gravitationstheorie bedeutet. Der ebene Raum entspricht ja einem im ganzen Raum verschwindenden Gravitationsfeld und ist daher vom Standpunkt der Gravitationstheorie uninteressant.

Als zweiten Spezialfall betrachten wir die zeitunabhängige, im 3-dimensionalen Raum kugelsymmetrische Funktion $q = q(r)$. Dieser Fall ist deshalb auch physikalisch interessant, weil er die statische, kugelsymmetrische Lösung der Feldgleichung (1.15) — die wir im letzten Abschnitt bestimmen werden — umfaßt. Wir werden annehmen, daß $d\varphi/dr \neq 0$ ist. Dann folgt aus (3.4)

$$\Phi_{,i} = \Phi_{,00} = 0.$$

Es ist also

$$\Phi = \lambda t + \mu, \quad (3.9)$$

λ, μ Konstanten. Mit diesem Wert von Φ lassen sich die Gleichungen (3.3) sofort integrieren. Das Ergebnis lautet

$$\left. \begin{aligned} \xi^i &= -\frac{1}{2} (\lambda t + \mu) x^i + \tilde{\xi}^i \\ \xi^0 &= w(r) + \frac{1}{2} \lambda t^2 + \frac{1}{2} \mu t, \end{aligned} \right\} \quad (3.10)$$

wobei w aus der Beziehung

$$\frac{dw}{dr} = -\frac{\lambda}{2} r e^{2\varphi} \quad (3.10a)$$

zu berechnen ist und $\tilde{\xi}^i$ eine Drehung des 3-dimensionalen Raumes darstellt. Es sei noch bemerkt, daß diese Formeln auch für $\varphi = \text{const}$ gelten. Sie liefern aber dann nur einen Teil der Lösung (3.7), offenbar weil wir bei der Ableitung von (3.10) die Annahme $d\varphi/dr \neq 0$ eingeführt hatten.

Man bemerkt unmittelbar, daß die Formeln (3.10) überhaupt nichts erhalten, was eine Ähnlichkeit zur LORENTZ-Transformation besitzt. Trotzdem stellt die bloße Existenz der Transformation (3.10), in welcher $\xi^0_{,i} \neq 0$ ist, eine Schwierigkeit für die Gravitationstheorie dar. Es wäre deshalb wünschenswert, diese Transformation als aus anderen Gründen unannehmbar zu beweisen. Man kann nun tatsächlich zeigen, daß für nahezu alle Funktionen $\varphi(r)$ — und auch für diejenige Funktion $\varphi(r)$, welche die statische kugelsymmetrische Lösung der Feldgleichung (1.15) darstellt — die infinitesimale Transformation (3.10) sich nicht zu einer endlichen erweitern läßt. Da dieses Ergebnis physikalisch interessant ist, werden wir im nächsten Abschnitt die dazu führende Rechnung kurz beschreiben.

4. Die zweite Näherung.

Wir betrachten eine Transformation, die sich von der identischen nur wenig unterscheidet, und denken uns die Funktionen x'^μ, φ' in Potenzreihen eines kleinen Parameters ε entwickelt¹:

$$\left. \begin{aligned} x'^\mu &= x^\mu + \varepsilon \xi^\mu + \varepsilon^2 \eta^\mu + \dots \\ \varphi' &= \varphi + \varepsilon \Phi + \varepsilon^2 X + \dots \end{aligned} \right\} \quad (4.1)$$

Die infinitesimale Transformation (3.2) stellt dann die erste Näherung dar. Dagegen werden wir hier auch die zweite Näherung betrachten.

Führen wir die Entwicklungen (4.1) in die allgemeine Beziehung

$$g_{\alpha\beta} = x'^\mu_{,\alpha} x'^\nu_{,\beta} g'_{\mu\nu}$$

ein, so müssen wir jetzt die Koeffizienten von ε und ε^2 einzeln gleich Null setzen. Das erste Gleichungssystem stimmt mit (3.3) überein. Als zweites Gleichungssystem findet man

$$\left. \begin{aligned} X - \frac{1}{2} \Phi^2 &= -2\eta^1_{,1} - \xi^i_{,1} \xi^i_{,1} + \xi^1_{,0} \xi^0_{,1} = \dots = \dots \\ X + \frac{1}{2} \Phi^2 &= 2\eta^0_{,0} + \xi^0_{,0} \xi^0_{,0} - \xi^i_{,0} \xi^0_{,i} \\ 0 &= \eta^1_{,2} + \eta^2_{,1} + \xi^3_{,1} \xi^3_{,2} - \xi^1_{,0} \xi^0_{,2} = \dots = \dots \\ 0 &= \eta^0_{,1} - \varepsilon^2 \eta^1_{,0} - \xi^1_{,2} \xi^0_{,2} - \xi^1_{,3} \xi^0_{,3} - \Phi \xi^0_{,1} - \dots - \dots \end{aligned} \right\} \quad (4.2)$$

dabei bedeuten die Punkte die jeweils durch zyklische Permutation der Indizes 1, 2, 3 gewonnenen zwei weiteren Gleichungen. Man wird zunächst das Gleichungssystem (3.3) lösen müssen und die so gefundenen Werte von ξ^μ und Φ in (4.2) einführen, woraus dann η^μ und X zu bestimmen sind. Dabei wird man ähnlich wie bei der Behandlung von (3.3) vorgehen, da die Gleichungssysteme (3.3) und (4.2) weitgehend ähnlich sind.

¹ Man beachte, daß die Größe X in (4.1) eine andere Bedeutung als in II hat.

Wir kehren nun zum Fall $\varphi = \varphi(r)$ zurück. In diesem Fall ist die Lösung von (3.3) durch (3.9), (3.10) gegeben. Der Einfachheit halber wollen wir in dieser Lösung die 3-dimensionalen Drehungen $\tilde{\xi}^i$ und die Konstante μ unterdrücken¹. Führen wir die so vereinfachte Lösung (3.9), (3.10) in (4.2) ein, so ergibt sich nach einer elementaren Rechnung

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} (X - \frac{1}{4} \Phi^2) &= -\eta^1_{,1} + \frac{1}{8} \lambda^2 e^{2\varphi} (x^1)^2 = \dots = \dots \\ \frac{1}{2} (X - \frac{1}{4} \Phi^2) &= \eta^0_{,0} - \frac{1}{8} \lambda^2 e^{2\varphi} r^2 - \frac{1}{4} \lambda^2 t^2, \\ 0 &= \eta^1_{,2} + \eta^2_{,1} - \frac{1}{4} \lambda^2 e^{2\varphi} x^1 x^2 = \dots = \dots \\ 0 &= \eta^0_{,1} - e^{2\varphi} \eta^1_{,0} + \frac{1}{2} \lambda^2 e^{2\varphi} x^1 t = \dots = \dots \end{aligned} \right\} \quad (4.3)$$

Differenziert man (4.3) nach x^μ , so ergeben sich dadurch 40 in den zweiten Ableitungen $\eta^\mu_{,\alpha\beta}$ lineare Gleichungen, aus denen sich die $\eta^\mu_{,\alpha\beta}$ berechnen lassen. Daraus leitet man dann, ähnlich wie in II, § 2, die Integrabilitätsbedingungen $\eta^\mu_{,\alpha\beta} = -\eta^\mu_{,\beta\alpha}$ ab. Von diesen 20 Bedingungen geben wir hier ohne Rechnung nur die folgenden 9 wieder, welche für das uns interessierende Ergebnis ausreichen. Sie lauten, wenn wir zur Abkürzung $\frac{1}{2} (X - \frac{1}{4} \Phi^2) = -G$ setzen:

$$G_{,ik} = \frac{1}{4} \lambda^2 e^{2\varphi} \left(\frac{1}{2} \delta_{ik} + \frac{x^i x^k}{r} \frac{d\varphi}{dr} \right), \quad (4.4a)$$

$$G_{,i} \frac{d\varphi}{dr} = -\frac{1}{8} \lambda^2 e^{2\varphi} x^i r \frac{d^2\varphi}{dr^2}. \quad (4.4b)$$

Das Gleichungssystem (4.4a) läßt sich auch in der Form

$$(G_{,i,j,k} - \frac{\lambda^2}{8} e^{2\varphi} \lambda^i)_{,k}$$

schreiben. Daraus folgt, daß es mit (4.4b) nur dann verträglich ist, wenn

$$r \frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{d\varphi}{dr} = 0. \quad (4.5)$$

Also nur für diejenigen $\varphi(r)$, die der Gleichung (4.5) genügen, kann man die infinitesimale Transformation (3.9), (3.10) in die zweite Näherung fortsetzen. Für alle anderen Funktionen $\varphi(r)$ ist schon diese Fortsetzung unmöglich. Offenbar wird also dann die infinitesimale Transformation (3.9), (3.10) sich nicht zu einer endlichen erweitern lassen. Wie im letzten Abschnitt gezeigt wird, gehört zu den letzteren Funktionen $\varphi(r)$ auch die statische kugelsymmetrische Lösung der Feldgleichung (1.15).

¹ Die 3-dimensionalen Drehungen sind ersichtlich Transformationen, welche die Beziehung (3.4) streng befriedigen, und dürften zu keinerlei Komplikationen führen. Die Konstante μ entspricht der ebenfalls strenggültigen Transformation der Art (3.8).

Für diejenigen $\varphi(r)$, die der Gleichung (4.5) genügen, besagt unser Ergebnis nur, daß die Transformation (3.9), (3.10) in zweiter Näherung fortgesetzt werden kann, und nicht, daß sie sich auch zu einer endlichen Transformation erweitern läßt. Für die Lösung $\varphi = \text{const}$ von (4.5) haben wir schon im vorigen Abschnitt auf Grund des Theorems des § 2 bewiesen, daß die Transformation (3.9), (3.10) mit $\lambda \neq 0$ unannehmbar ist. Diese Schlußfolgerung müßte man auch mit Hilfe der hier verwendeten Methode, aber erst in einer noch höheren Näherung, ableiten können. Übrigens ist es durchaus möglich, daß auch bei der zweiten Lösung von (4.5),

$$\varphi = \text{const} \lg r,$$

die Transformation (3.9), (3.10) sich in einer höheren Näherung als nicht fortsetzbar und daher als unannehmbar erweist.

Alle bisher gewonnenen Ergebnisse sind mit folgender, für unsere Gravitationstheorie besonders günstigen Vermutung verträglich: Bei Zugrundelegung eines Linienelementes von der Form (1.14) sind Transformationen mit $x'^0{}_{,i} \neq 0$ nur im Falle $\varphi = \text{const}$ vorhanden. In dem für die Gravitationstheorie wichtigen Fall $\varphi \neq \text{const}$ wäre dann die Beziehung (3.1) nur durch die Drehungen des 3-dimensionalen Raumes und durch Transformationen der Form (3.8),

$$x'^i = \alpha x^i, \quad x'^0 = \frac{1}{\alpha} x^0; \quad \alpha = \text{const}, \quad (4.6)$$

befriedigt. Das Gravitationsfeld würde also ein bis auf diese speziellen Transformationen eindeutig bestimmtes Koordinatensystem des 4-dimensionalen Raumes auszeichnen. Inwieweit diese Vermutung zutrifft, wird sich erst aus einer eingehenderen Diskussion ergeben können. Es ist aber schon aus den bisher gewonnenen Ergebnissen klar, daß, auch wenn unsere Vermutung nicht in dieser Allgemeinheit bestätigt wird, trotzdem die sich auf (1.14) gründende Gravitationstheorie von den meisten Schwierigkeiten der in I, II behandelten Theorie frei ist.

5. Die wichtigsten Gleichungen der Theorie.

Wir wenden uns jetzt der ausführlichen Formulierung der dem Linienelement (1.14) entsprechenden Gravitationstheorie zu. Mit Hilfe von (2.3) nimmt die Feldgleichung (1.15) die Form an:

$$\varphi_{,ii} + 3e^{2\varphi}\varphi_{,00} + 3e^{2\varphi}(\varphi_{,0})^2 = -\kappa(\mathfrak{T}_0^0 - \mathfrak{T}_i^i). \quad (5.1)$$

Der Energie-Impulssatz läßt sich durch die bekannte Umformung des zweiten Terms der dynamischen Gleichung (1.4),

$$-\frac{1}{2}\mathfrak{T}^{\alpha\beta}g_{\alpha\beta,\mu} = t_{\mu,\nu}^{\nu},$$

gewinnen und hat die gewohnte Form

$$(\mathfrak{T}_\mu^\nu + t_\mu^\nu)_{,\nu} = 0. \quad (5.2)$$

Für die Größen t_μ^ν gilt die allgemeine Formel

$$\kappa t_\mu^\nu = \frac{1}{2} \delta_\mu^\nu \mathfrak{L}_{\text{gr}} - \frac{1}{2} \varphi_{,\mu} \frac{\partial \mathfrak{L}_{\text{gr}}}{\partial \varphi_{,\nu}}. \quad (5.3)$$

Der dem Linienelement (1.14) entsprechende Ausdruck von $\mathfrak{L}'_{\text{gr}}$ ergibt sich am einfachsten aus I (2.3), wenn man noch (1.13) berücksichtigt:

$$\mathfrak{L}_{\text{gr}} = \frac{1}{2} \varphi_{,i} \varphi_{,i} + \frac{3}{2} e^{2\varphi} \varphi_{,0} \varphi_{,0}. \quad (5.4)$$

Es folgt dann

$$\kappa t_\mu^\nu = \frac{1}{4} \delta_\mu^\nu (\varphi_{,i} \varphi_{,i} + 3 e^{2\varphi} \varphi_{,0} \varphi_{,0}) - \frac{1}{2} \varphi_{,\mu} (\varphi_{,i} \delta_i^\nu + 3 e^{2\varphi} \varphi_{,0} \delta_0^\nu). \quad (5.5)$$

Da alle unsere Formeln nur in denjenigen Koordinatensystemen gelten, bei denen ds^2 die Form (1.14) hat, und diese Koordinatensysteme sich voneinander nur um 3-dimensionale Drehungen und Transformationen der Art (4.6), also um lineare Transformationen unterscheiden, sind die Größen t_μ^ν als die Komponenten eines Tensors anzusehen.

Aus (5.5) folgt

$$\begin{aligned} \kappa t_0^0 &= \frac{1}{4} \varphi_{,i} \varphi_{,i} - \frac{3}{4} e^{2\varphi} \varphi_{,0} \varphi_{,0} \\ \kappa t_i^i &= \frac{1}{4} \varphi_{,i} \varphi_{,i} - \frac{3}{4} e^{2\varphi} \varphi_{,0} \varphi_{,0} \end{aligned} \quad (5.6)$$

Die erste Beziehung zeigt, daß bei statischen Feldern $t_0^0 > 0$ ist. Bei nichtstatischen Feldern dagegen kann man aus (5.6) keine solche Schlußfolgerung ziehen. Aus (5.6) folgt weiter

$$\kappa (t_0^0 - t_i^i) = -3 e^{2\varphi} \varphi_{,0} \varphi_{,0}.$$

Addiert man diese Beziehung zu der Feldgleichung (5.1), so ergibt sich

$$\kappa [(\mathfrak{T}_0^0 + t_0^0) - (\mathfrak{T}_i^i + t_i^i)] = -\varphi_{,ii} - \left(\frac{3}{2} e^{2\varphi}\right)_{,00}. \quad (5.7)$$

Diese Identität tritt in der Theorie mit einer Feldfunktion an die Stelle der zwei Identitäten I (4.8) der Theorie mit zwei Feldfunktionen bzw. der 16 entsprechenden Identitäten der allgemeinen Relativitätstheorie.

Das elektromagnetische Feld kann in dieser Theorie ohne jede Schwierigkeit berücksichtigt werden. Es genügt dafür, in der LAGRANGE-Funktion (1.3) als dritten Term die durch I (3.6) gegebene Größe \mathfrak{L}_{em} einzuführen. Die Feldgleichung (1.15) bzw. (5.1) des Gravitationsfeldes wird dann einfach durch den zusätzlichen Term $(\mathfrak{T}_0^0 - \mathfrak{T}_i^i)_{em}$ neben dem nichtelektromagnetischen Term $\mathfrak{T}_0^0 - \mathfrak{T}_i^i$ ergänzt. Die Gleichungen des elektromagnetischen Feldes behalten genau die in der allgemeinen Relativitätstheorie bzw. in der Theorie mit zwei Feldfunktionen geltende Form I (3.9). Es besteht nur der indirekte Unterschied, daß jetzt $g_{\mu\nu}$ aus (1.14) und der Feldgleichung (5.1) zu berechnen ist.

Für schwache Felder, $|\varphi| \ll 1$, reduziert sich die Feldgleichung (5.1) in erster Näherung auf

$$\varphi_{,ii} + 3\varphi_{,00} = -\kappa (\mathfrak{I}_0^0 - \mathfrak{I}_i^i). \quad (5.8)$$

Die entsprechende Gleichung im Vakuum lautet

$$\varphi_{,ii} + 3\varphi_{,00} = 0. \quad (5.8a)$$

Wie in der Theorie mit zwei Feldfunktionen, so läßt auch hier die Vakuumgleichung erster Näherung (5.8a) keine Lösungen von der Form einer ungedämpften ebenen Welle zu.

6. Die statische kugelsymmetrische Lösung.

Die statische kugelsymmetrische Lösung unserer Theorie läßt sich äußerst leicht gewinnen. Die Feldgleichung (5.1) wird dann nämlich

$$\varphi_{,ii} \equiv \Delta\varphi = -\kappa (\mathfrak{I}_0^0 - \mathfrak{I}_i^i). \quad (6.1)$$

Es gilt also außerhalb des zentralen Körpers, welcher das Gravitationsfeld erzeugt,

$$\Delta\varphi = 0. \quad (6.2)$$

Die kugelsymmetrische Lösung dieser Gleichung lautet

$$\varphi = \alpha + \frac{2m}{r}.$$

α und m zwei Integrationskonstanten. Die Konstante α ist gleich Null zu setzen, da man bei räumlich begrenzten physikalischen Systemen die allgemeine Randbedingung I (3.5), $g_{\mu\nu} \rightarrow \eta_{\mu\nu}$ für $r \rightarrow \infty$, auf alle Fälle fordern muß. Es bleibt also

$$\varphi = \frac{2m}{r}. \quad (6.3)$$

Man verifiziert unmittelbar, daß die Funktion (6.3) der Gleichung (4.5) nicht genügt. Es sei noch bemerkt, daß diese Lösung durch keine Fortsetzbarkeitsbedingung, wie wir sie in I, § 5 kennengelernt haben, einzuschränken ist: Wie man leicht zeigen kann, ist es immer möglich, die Lösung (6.3) ins Innere des zentralen Körpers fortzusetzen.

Setzen wir (6.3) in (1.14) ein, so folgt

$$g_{11} = g_{22} = g_{33} = -e^{\frac{2m}{r}}, \quad g_{00} = e^{-\frac{2m}{r}}. \quad (6.4)$$

Für schwache Felder ergibt (6.4) in erster Näherung

$$g_{11} = g_{22} = g_{33} = -\left(1 + \frac{2m}{r}\right), \quad g_{00} = 1 - \frac{2m}{r}, \quad (6.4a)$$

und stimmt in dieser Näherung mit der entsprechenden Lösung der allgemeinen Relativitätstheorie überein. Die Bedeutung der Konstanten m ergibt sich unmittelbar aus (6.1).

$$2m = \frac{\kappa}{4\pi} \int (\mathfrak{T}_0^0 - \mathfrak{T}_i^i) dv = \frac{\kappa}{4\pi} M c^2, \quad (6.5)$$

wobei $M c^2$ nach (1.12) die Gesamtenergie des Systems bedeutet. Auch diese Beziehung stimmt mit der entsprechenden Gleichung der allgemeinen Relativitätstheorie genau überein. Daher muß man, um in der ersten Näherung die Ergebnisse der NEWTONschen Gravitationstheorie zu erhalten, auch hier der Konstanten κ den EINSTEINSchen Wert

$$\kappa = \frac{8\pi G}{c^4} \quad (6.6)$$

geben (G NEWTONsche Gravitationskonstante). Es sei noch bemerkt, daß unsere Lösung (6.4) keine der in der SCHWARZSCHILDschen Lösung auftretenden ähnliche Singularität aufweist: Unser $g_{\mu\nu}$ bleibt regulär für alle $r > 0$ und wird erst bei $r = 0$ singular.

Da die Lichtablenkung ein Effekt erster Ordnung ist, wird nach (6.4a) die hier entwickelte Theorie für die Lichtablenkung genau den EINSTEINSchen Wert liefern. Auch die Rotverschiebung ist ein Effekt erster Ordnung, so daß wir auch für sie den EINSTEINSchen Wert finden würden, wenn wir nur das EINSTEINSche Prinzip von der Konstanz der Eigenperiode einer „elementaren Uhr“ annehmen und die Atome solchen elementaren Uhren gleichsetzen. Dagegen ist für die Periheldrehung eine neue Berechnung nötig, da sie ein Effekt zweiter Ordnung ist und in dieser Näherung unsere Lösung sich von der SCHWARZSCHILDschen unterscheidet.

Wir führen Polarkoordinaten ein und betrachten zunächst das allgemeine Linienelement

$$ds^2 = -\alpha(r) \cdot (dr^2 + r^2 d\Theta^2 + r^2 \sin^2 \Theta d\varphi^2) + \gamma(r) \cdot dt^2. \quad (6.7)$$

Die Berechnung der CHRISTOFFELSchen Symbole ist elementar und braucht hier nicht wiedergegeben zu werden. Von den vier Gleichungen der geodätischen Linien zeigt die eine, daß die Bahn auf einer Ebene liegt, so daß wir in üblicher Weise $\Theta = \pi/2$ setzen dürfen. Die zwei nächsten Gleichungen lassen sich einmal integrieren und ergeben

$$\alpha r^2 \frac{d\varphi}{ds} = A, \quad \gamma \frac{dt}{ds} = B, \quad (6.8)$$

A und B zwei Integrationskonstanten. Als vierte Gleichung darf man die allgemeine Beziehung

$$g_{\mu\nu} \frac{dx^\mu}{ds} \frac{dx^\nu}{ds} = -\alpha \left(\frac{dr}{ds} \right)^2 - \alpha r^2 \left(\frac{d\varphi}{ds} \right)^2 + \gamma \left(\frac{dt}{ds} \right)^2 = 1 \quad (6.9)$$

nehmen. Mit Hilfe von (6.8) kann man die Eigenzeit s aus (6.9) eliminieren und erhält die Differentialgleichung der Bahnkurve. Das Ergebnis lautet, wenn man $1/r = \varrho$ setzt:

$$\left(\frac{d\varrho}{d\varphi}\right)^2 + \varrho^2 = \frac{B^2 \alpha}{A^2 \gamma} - \frac{\alpha}{A^2}. \quad (6.10)$$

Oder, wenn man diese Gleichung nochmals nach φ differenziert,

$$\frac{d^2 \varrho}{d\varphi^2} + \varrho = \frac{B^2}{2A^2} \frac{d}{d\varrho} \left(\frac{\alpha}{\gamma} \right) - \frac{1}{2A^2} \frac{d\alpha}{d\varrho}. \quad (6.10a)$$

Wir kommen nun zum Linienelement (1.14), (6.3) zurück, führen also in (6.7) die Werte

$$\alpha = \frac{1}{\gamma} = c^2 m, r$$

ein. Die rechte Seite von (6.10a) ergibt dann in zweiter Näherung den Wert

$$\frac{B^2}{2A^2} \frac{d}{d\varrho} \left(\frac{\alpha}{\gamma} \right) - \frac{1}{2A^2} \frac{d\alpha}{d\varrho} = \frac{2B^2 - 1}{A^2} m + \frac{16B^2 - 4}{2A^2} \frac{m^2}{r}. \quad (6.11)$$

Diesen Wert könnten wir in (6.10a) einsetzen und die Periheldrehung unmittelbar berechnen. Statt dessen wollen wir den Wert (6.11) mit dem entsprechenden Ausdruck der allgemeinen Relativitätstheorie vergleichen. Um diesen zweiten Ausdruck zu berechnen, müssen wir die isotrope Form der SCHWARZSCHILD'schen Lösung verwenden, bei welcher

$$\alpha = \left(1 + \frac{m}{2r}\right)^4, \quad \gamma = \left(\frac{1 - m/2r}{1 + m/2r}\right)^2$$

ist. Man findet dann in zweiter Näherung

$$\left\{ \frac{B^2}{2A^2} \frac{d}{d\varrho} \left(\frac{\alpha}{\gamma} \right) - \frac{1}{2A^2} \frac{d\alpha}{d\varrho} \right\}_{\text{allg. Rel.}} = \frac{2B^2 - 1}{A^2} m + \frac{15B^2 - 3}{2A^2} \frac{m^2}{r}. \quad (6.12)$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von (6.11) um die Größe zweiter Ordnung $\frac{B^2 - 1}{2A^2} \frac{m^2}{r}$. Beachtet man nun aber, daß in den Planetenbewegungen die Geschwindigkeiten klein im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit sind, so folgt aus (6.9), daß $B^2 - 1$ klein von der ersten Ordnung ist. Der Unterschied zwischen (6.11) und (6.12) hat also in der hier betrachteten Näherung den Wert Null, so daß unsere Theorie auch für die Periheldrehung genau den EINSTEIN'schen Wert liefert.

Herrn Dr. H. PIETSCH möchte ich für wertvolle Diskussionen herzlich danken.

Berlin, Mathematisches Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Die Wärmekapazität des Atomkerns nach dem Gaströpfchenmodell.

Von

G. SÜSSMANN.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 4. Oktober 1954.)

Die Termichte der mittleren und schweren Atomkerne wird nach dem Gaströpfchenmodell abgeschätzt. Die durch die kollektiven Bewegungsmöglichkeiten bedingte Verminderung der FERMI-Gas-Entropie erweist sich als vernachlässigbar, obwohl die Entropie der Oberflächenwellen dieselbe Größenordnung hat wie die der Einzelnukleonen.

1. Einleitung.

Nach dem Gaströpfchenmodell ist der Atomkern als ein nahezu inkompressibles FERMI-Gas mit einer starken Oberflächenspannung aufzufassen. In einer vorhergehenden Arbeit [1] haben wir für dieses Modell eine quantenmechanisch konsequente Beschreibung gegeben. Um mit den kapillaren Schwingungsmöglichkeiten nicht in Widerspruch zu kommen, müssen danach den Einzelnukleonenbahnen kollektive Nebenbedingungen auferlegt werden. Nun soll untersucht werden, was aus diesem Modell für die spezifische Wärme der Kernmaterie folgt. In Bezug auf die Bezeichnungen verweisen wir auf die erwähnte Arbeit [1].

Es kommt darauf an, die Zustandssumme¹

$$e^{-F/T} = \sum_{\mathbf{p}} e^{-E_{\mathbf{p}}/T} = \int_{-\infty}^{\infty} \Theta dE e^{-E/T} \quad (1)$$

auszuwerten; $\Theta(E)$ ist die Termichte des Gesamtsystems. Aus der Freien Energie $F(T)$ der kanonischen Verteilung $e^{F - E_{\mathbf{p}}/T}$ können in bekannter Weise die Innere Energie U , die Wärmekapazität C und die Entropie S als Funktionen der Temperatur T berechnet werden:

$$U = \sum_{\mathbf{p}} E_{\mathbf{p}} e^{(F - E_{\mathbf{p}})/T} = \int_{-\infty}^{\infty} \Theta dE E e^{(F - E)/T} = \frac{d}{dT} \frac{T^{-1} F}{T^{-1}} = U_0 + \int_0^T dT C \quad (2)$$

und

$$S = \sum_{\mathbf{p}} \frac{E_{\mathbf{p}} - F}{T} e^{(F - E_{\mathbf{p}})/T} = \frac{U - F}{T} = - \frac{dF}{dT} = S_0 + \int_0^T dT \frac{C}{T}. \quad (3)$$

Die konstante Nullpunktsentropie

$$S_0 = \log(2J + 1), \quad (4)$$

¹ $k = 1$, $c = 1$, $h = 2\pi$.

wo J der Gesamtdrehimpuls des Kerns ist, wird man meist vernachlässigen können, zumal S wie C die Größenordnung $A \gg 1$ hat, S_0 dagegen die Größenordnung 1. Eine Abhängigkeit vom Volumen (bzw. Druck) oder einem anderen äußeren Parameter brauchen wir nicht mit hinzuschreiben, da wir annehmen können, daß der Makrozustand des Kerns bereits durch N, Z und U eindeutig bestimmt ist. — In manchen Fällen ist in (1) nicht $F(T)$ die Unbekannte, z. B. wenn es mit Hilfe der Summe relativ leicht ausgewertet werden kann, sondern die Term-dichte $\Theta(E)$. In nullter Näherung ist Θ , abgesehen von einem Dimensionsfaktor, gleich der sog. thermodynamischen Wahrscheinlichkeit e^S . Die MELLINSche Integraldarstellung für die *exakte* Umkehrung einer solchen LAPLACE-Transformation nützt hier nichts, denn das Verhalten der Funktion $F(T)$ im Komplexen ist im allgemeinen nicht bekannt. Dafür kann aber für $S \gg 1$, da der Integrand dann ein sehr spitzes Maximum hat (bei $E = U$), das Integral (1) nach der Sattelpunkts-methode ausgewertet und damit die Integralgleichung näherungsweise in eine Differentialgleichung verwandelt werden. Dabei wird von der aus (2) und (3) folgenden bekannten Beziehung $dS/dU = T^{-1}$ entscheidend Gebrauch gemacht. Die Lösung dieser Differentialgleichung führt in der ersten Näherung zu der BETHESchen Gleichung [2, (281)] für die Term-dichte:

$$\Theta = \frac{e^S}{T \sqrt{2\pi C}}. \quad (5)$$

Der Dimensionsfaktor im Nenner ist größenordnungsmäßig gleich der Unschärfe der Energie bei festgehaltener Temperatur. Im nächsten Abschnitt, wo wir die Wärmekapazität der Nukleonenbahnen auf dem Umweg über die Term-dichte eines gewöhnlichen FERMI-Gases (also ohne Nebenbedingungen) bestimmen müssen, wird diese Beziehung eine wichtige Rolle spielen.

Daß die beiden Komponenten der Nukleonenbewegung in bezug auf die spezifische Wärme gesondert betrachtet werden können, beruht natürlich wesentlich auf der in [1] aufgezeigten Separierbarkeit des HAMILTON-Operators:

$$H = H^i + H^k; \quad (6)$$

die Störenergie \mathcal{U}^w kann in der statistischen Näherung vernachlässigt werden. Als Folge davon zerfällt nämlich die Term-dichte in die beiden Bestandteile $\Theta^i(E^i)$ und $\Theta^k(E^k)$, aus denen sie sich durch Faltung ($E = E^i + E^k$) zusammensetzt:

$$\Theta(E) = \int_{-\infty}^{\infty} dE^k \Theta^k(E^k) \Theta^i(E - E^k) = \int_{-\infty}^{\infty} dE^i \Theta^i(E^i) \Theta^k(E - E^i). \quad (7)$$

Daher zerfällt die Zustandssumme in zwei Faktoren, d. h. die thermodynamischen Funktionen bei festgehaltener Temperatur ($T = T^i = T^k$)

in je zwei Summanden:

$$F = F^i + F^k, \quad U = U^i + U^k, \quad C = C^i + C^k, \quad S = S^i + S^k. \quad (8)$$

Die entsprechenden Bestandteile stehen zueinander in denselben Beziehungen $(2)^i$, $(3)^i$ und $(2)^k$, $(3)^k$ wie die Gesamtfunktionen. Die Entropiekonstanten sind

$$S_0^i = \log(2J + 1) \quad \text{und} \quad S_0^k = 0, \quad (9)$$

denn die Oberflächenwellen haben an der Entartung des Grundzustandes keinen Anteil.

2. Die Termdichte des FERMI-Gases.

Das zur Diskussion stehende FERMI-Gas ist genau genommen ein Gemisch zweier FERMI-Gase mit den Teilchenzahlen Z und N , die in einer Kugel vom Volumen $V = (4\pi/3) R_0^3$ eingeschlossen sind und deren Wärmebewegungen außerdem f^k Nebenbedingungen '1, (19)' genügen müssen. Wir vernachlässigen die Spinbahnkopplung und nehmen die Potentialwand als extrem steil und unendlich hoch an; den Nullpunkt der Energieskala verlegen wir in den Boden des Potentialtopfes. Des „ δ -artigen“ Zwangspotentials \overline{U}^k wegen kann $\bar{c} = c$ gesetzt werden. Dabei können wir uns auf den Fall $c = 0$ beschränken, denn die spezifische Wärme hängt von der Lage des Kerns gar nicht und von seiner Gestalt nur unbedeutend ab. Wir setzen also einfach $R(\mathbf{E}) = R_0 = A^{1/3} r_0$, so daß der Potentialtopf für die $\bar{\mathbf{x}}_i$ ebenso wie für die $\bar{\mathbf{z}}_i$ eine undeformierte scharfrandige Kugel wird. Mehr noch: die $\bar{\mathbf{z}}_i$ sind damit den $\bar{\mathbf{x}}_i$ numerisch gleich, d.h. der einzige Unterschied zwischen diesen Größen besteht darin, daß die $\bar{\mathbf{z}}_i$ den Nebenbedingungen '1, (19)' genügen, die $\bar{\mathbf{x}}_i$ aber nicht.

Ohne das Zwangspotential \overline{U}^k hätten wir es also mit dem Gemisch zweier gewöhnlicher FERMI-Gase (F) zu tun, dessen Entropie S^F und Wärmekapazität C^F für sehr hohe und für sehr niedrige Temperaturen wohl bekannt sind. Mit Hilfe der BETHESchen Gl. (5) können wir daraus die Termdichte Θ^F des „mathematischen“ FERMI-Gases berechnen. Durch das Einschalten von \overline{U}^k wird die Zahl der Terme stark herabgesetzt; die bekannten Größen (S^F , C^F und Θ^F) gehen in die gesuchten (S^i , C^i und Θ^i) über. Wie groß sind die Unterschiede? Das ist eine mathematisch schwierige Frage, denn die Dimensionszahl $f = 3.4$ des Konfigurationsraumes $\bar{\Omega}$ für das FERMI-Gas ist sehr groß, und die durch \overline{U}^k herausgeschnittene f -dimensionale Hyperfläche $\bar{c} = 0$ bzw. $\Omega^i(0)$ ist gleichfalls hochdimensional und sogar nichteuklidisch. Eine genaue Lösung des Problems ist daher nicht zu erwarten. Wir wollen lediglich versuchen, eine Abschätzung für S^i zu geben.

Um einen ungefähren Einblick in die Verhältnisse zu gewinnen, vergleichen wir die Termdichten Θ^F und Θ^i der beiden in Frage stehenden

Systeme mit der Termdichte Θ^Z eines geeignet definierten *Zwischensystems*. Dieses Zwischensystem (Z) denken wir uns aus dem eigentlichen FERMI-Gas (F) hervorgegangen durch eine adiabatische Verformung des Potentialstopfes von $\mathcal{U}^i(\bar{x})$ zu einem „zylinderförmigen“ Topf $\mathcal{U}^Z(\bar{x})$, der durch

$$\mathcal{U}^Z = 0 \quad \text{für} \quad \xi < R_0, \quad |g_{\lambda\kappa, \lambda\kappa}|\bar{c}_{\lambda\kappa}| < \frac{1}{2}h, \quad \text{sonst } 0 \quad (10)$$

definiert ist, s. Fig. 1. Die „Zylinderhöhe“ h soll so groß gemacht werden, daß die von \mathcal{U}^i und \mathcal{U}^Z eingeschlossenen Hypervolumina einander gleich

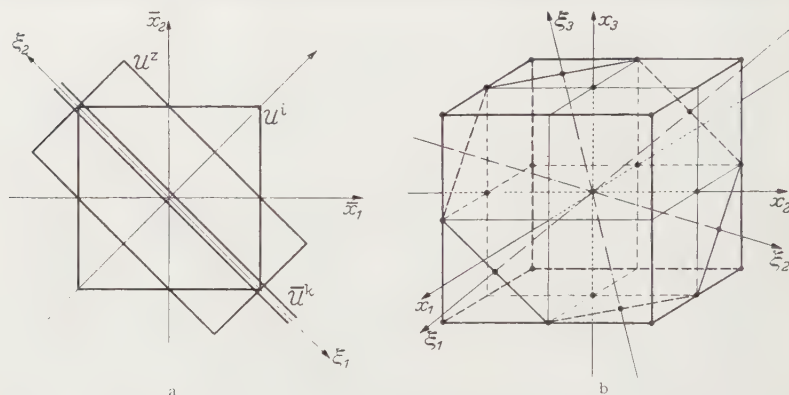


Fig. 1 a u. b. Der Konfigurationsraum $\bar{\mathbb{R}}$ am Beispiel eines linearen FERMI-Gases mit festgehaltenem Schwerpunktpunkt, für das die Nebenbedingung die besonders einfache Form $\sum \xi_i = 0$ annimmt. a Zwei gleiche Fermionen $\xi_1 + \xi_2 = 0$. Die von \mathcal{U}^i und \mathcal{U}^Z eingeschlossenen Flächeninhalte sind einander gleich; die von $\bar{\mathcal{U}} = \mathcal{U}^i + \mathcal{U}^k$ eingeschlossene Fläche dagegen ist infinitesimal. b Drei gleiche Fermionen: $\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 = 0$.

sind. Das neue Potential \mathcal{U}^Z nimmt eine Zwischenstellung zwischen \mathcal{U}^i und $\bar{\mathcal{U}} = \mathcal{U}^i + \mathcal{U}^k$ ein: mit \mathcal{U}^i hat es nach dem WEYLschen Satz [3] die Termdichte gemeinsam¹,

$$\log \Theta^F \approx \log \Theta^Z, \quad (11)$$

¹ Die Verallgemeinerung auf beliebig viele Dimensionen und die Beschränkung auf antisymmetrische Wellenfunktionen ist leicht möglich. Im klassischen Grenzfall (d. h. für sehr hohe Energien) hat ohne Berücksichtigung der Oberflächeneffekte die Zahl der antisymmetrischen Eigenfunktionen des Energieoperators $-(1/2m) \sum \epsilon^2 / \partial \bar{x}_i^2$ in einem f -dimensionalen Kasten vom Hypervolumen V_f , deren Eigenwert $\leq E$ ist, den Betrag

$$\int_0^E \Theta dE = \frac{\omega_f}{2} \left(\frac{V_f 2m}{\pi} \right)^f \frac{V_f}{f!} E^{\frac{1}{2}f} \quad \text{für } E > 0, \quad \text{sonst } 0;$$

s. Fußnote 1, S. 537. Die Antimetrieforderung hat lediglich zur Folge, daß V_f durch $f!$ zu dividieren ist. Im entarteten Grenzfall gilt diese Formel nicht, da E nicht mehr groß genug ist. Trotzdem glauben wir, die Gl. (11) aufrecht erhalten zu können: bei einer Verformung des polydimensionalen Kastens, durch die sich das Volumen gar nicht und die Oberfläche nicht wesentlich verändert, wird an der Gesamtheit der Eigenfunktionen aus einem Energieintervall ΔE im Mittel nur unerheblich Arbeit geleistet. Die mittlere Termdichte kann daher keine beträchtliche Veränderung erleiden.

und mit $\overline{\mathcal{U}}$ die Art der Separierbarkeit. Im Gegensatz zu \mathcal{U}^i zerfällt nämlich \mathcal{U}^Z ebensowenig wie $\overline{\mathcal{U}}$ in Einzelnukleonenterme, die Wellenfunktion Φ^Z ist also (wie Φ) nicht wie in einem gewöhnlichen FERMI-Gas in Einteilchenwellen separierbar. Dafür kann in $\Phi^Z(\vec{x})$ wie in $\overline{\Phi}(\vec{x})$ die gesuchte Wellenfunktion Φ^i abgespalten werden:

$$\Phi_{NM}^Z \approx \Phi_M^{Zk}(\vec{c}) \cdot \Phi_N^i(\vec{s}). \quad (12)$$

Vernachlässigt ist dabei die kinetische Kopplung, d. h. die c -Abhängigkeit der ξ -Metrik. Für die Frage nach der Termdichte ist das erlaubt, denn die Zahl der Eigenfunktionen kann dadurch nicht wesentlich verfälscht werden. Ähnliches gilt auch, s. (6), für die im Anschluß an [1, (15)] diskutierte Wechselwirkung \mathcal{U}^w , die notfalls für Dichtekonstanz sorgen soll, damit es erlaubt ist, die Nebenbedingungen in die relativ einfache Form [1, (19)] zu bringen, aus der unter anderem für c die euklidische Metrik folgt. In einem FERMI-Gas sorgt nämlich bereits die freie Wärmebewegung automatisch für eine überwiegend gleichmäßige Materieverteilung. In derselben Näherung, in der es erlaubt ist, den Kern als ein ideales FERMI-Gas anzusehen, ist es auch erlaubt,

$$\Theta^Z(E) = \int_{\sim} dE^i \Theta^i(E^i) \Theta^{Zk}(E - E^i) \quad (13)$$

zu setzen, wo

$$\Theta^{Zk}(E) = \frac{f^k \omega^k}{2E} \left(\frac{h \sqrt{2m}}{2\pi} \right)^{f^k} \Big| E \quad \text{für } E \sim 0, \quad \text{sonst } 0, \quad (14)$$

die durch f^k -fache Faltung von $h \sqrt{2m}/2\pi \Big| E$ mit sich selbst¹ hervor-
gehende Termdichte der $\Phi_M^{Zk}(\vec{c})$ ist.

Durch Auflösung dieser Integralgleichung versuchen wir, die Termdichte $\Theta^i(E^i)$ der inneren Nukleonенbewegung zu berechnen. Die linke Seite bestimmen wir gemäß (11) und (5) nach dem bekannten Ausdruck für die Wärme \mathcal{T} des FERMI-Gases. Mit Hilfe der großkanonischen Gesamtheit $\sim e^{-\alpha_p Z - \alpha_n N - \beta E}$ erhält man²

$$\mathcal{U}^F = \frac{\sqrt{2m^3} V}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon \cdot 2\varepsilon^{\frac{3}{2}}}{e^{(\varepsilon-\eta)/T} + 1}, \quad (15)$$

wo die „Grenzenergie“ $\eta(T)$ implizit durch die Bedingung

$$A = \frac{\sqrt{2m^3} V}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon \cdot 2\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{e^{(\varepsilon-\eta)/T} + 1} \quad (16)$$

¹ $\omega_f = \pi^f (f/2)!$ ist das Hypervolumen der f -dimensionalen Einheitskugel.

² Und zwar entweder nach FOWLER und DARWIN [4] mit Hilfe der Sattelpunktmethode oder durch den Nachweis, daß die Schwankungen der Teilchenzahl vernachlässigbar sind, s. PAULI oder BECKER [5].

gegeben ist. Um die Formeln zu vereinfachen, haben wir angenommen, daß $N=Z$ ist, denn die Überlegungen hängen von der Größe des Neutronenexzesses nur unwesentlich ab. Die Oberflächeneffekte sind gleichfalls vernachlässigt. Für den Grundzustand ($T=0$) schließt man leicht auf die Nullpunktsenergie

$$U_0^F = \frac{3}{5} A \eta_0 \quad \text{mit} \quad \eta_0 = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{\pi^{\frac{1}{3}}}{2m} \left(\frac{A}{V}\right)^{\frac{2}{3}}. \quad (17)$$

Im allgemeinen ist $-\eta$ das chemische Potential und $\alpha = -\eta T^{-1}$ derjenige Gleichgewichtsparameter, der in bezug auf die Teilchenzahl genau dieselbe Rolle spielt wie $\beta = T^{-1}$ in bezug auf die Energie. Eine einfache Diskussion von (15), (16) ist nur in den beiden Grenzfällen $T \gg \eta_0$ und $T \ll \eta_0$ möglich.

α) *Klassischer Grenzfall*, $T \gg \eta_0$. Ist η negativ, und zwar $-\eta/T \gg 1$, so erhält man in bekannter Weise $T = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{2}{3}} \eta_0 e^{-2\eta/T} \gg \eta_0$ und $U^F = \frac{3}{2} AT$ und folglich

$$C^F = \frac{3}{2} A = \frac{1}{2} f, \quad S^F = \frac{1}{2} f \log(T/T_0) \quad (18)$$

und

$$\Theta^F = \frac{\sqrt{2/f^{i-1}}}{\sqrt{2\pi} \sqrt{T_0^f}} \sqrt{E^{i-2}} \quad \text{für} \quad E > 0, \quad \text{sonst } 0. \quad (19)$$

Zu demselben Ergebnis gelangt man durch direktes Auszählen der Phasenraumzellen vom Volumen $(2\pi)^f$, wobei man so außerdem die in (18b) noch unbestimmt gebliebene SACKUR-TETRODESche Entropiekonstante

$$T_0^{-f/2} = 2^{-3A} \pi^{-3A/2} (2m)^{3A/2} e^{5A/2} V^A A^{-A} \cdot 2^A \quad (20)$$

(mit Einschluß der Mischentropie) gewinnt. Die Integralgleichung (13), (14) läßt sich leicht damit lösen:

$$\Theta^i \sim \sqrt{E^{i-2}} \quad \text{für} \quad E > 0, \quad \text{sonst } 0. \quad (21)$$

Nach (2) folgt daraus für die Wärmekapazität

$$C^i = \frac{1}{2} f^i T \quad (22)$$

mit $f^i = f - f^k$, also genau das zu erwartende Ergebnis: jede Nebenbedingung vermindert die thermische Energie um $\frac{1}{2} kT$, und für die Wärmekapazität C^i der „individuellen“ Nukleonenbewegung verbleibt die Hälfte der Zahl f^i der „inneren“ Freiheitsgrade des Kerns.

Praktische Bedeutung hat dieses Ergebnis nicht: Bei solch hohen Anregungen macht es sich wesentlich bemerkbar, daß wir die Wände des Potentialtopfes fälschlicherweise als unendlich hoch angenommen haben. In Wahrheit befindet man sich für $T \gg \eta$ längst außerhalb \S^* , im kontinuierlichen Energiespektrum, selbst wenn man die metastabilen

Zustände nicht mit dazurechnet¹. Ein so heißer Kern löst sich in spätestens 10^{-20} sec in seine Bestandteile auf.

β) *Grenzfall starker Entartung*, $\eta_0/A \ll T \ll \eta_0$. Für positive η mit $T/\eta \gg 1$ erhält man nach SOMMERFELD [6] den asymptotischen Ausdruck $U^F = U_0^F + (\pi^2/4) A \eta_0^{-1} T^2$ bzw.

$$C^F = \frac{\pi^2}{2} A \eta_0^{-1} T = S^F, \quad (23)$$

wobei $T \ll \eta_0$ ist. Außerdem muß $T \gg \eta_0/A$ bleiben, denn anderenfalls kommt U^F in die Größenordnung η_0/A , in der nur wenige Nukleonen angeregt sein können; die Energieschwankung $T | C^F$ ist dann von derselben Größenordnung, d.h. die benutzten thermodynamischen Begriffe verlieren teilweise ihren Sinn. Zudem ist erst für $T \gg \eta_0/A$ die Voraussetzung $S^1 \gg 1$ der BETHESchen Gleichung erfüllt. Wir erhalten:

$$\Theta^F \sim \frac{e^{\pi |A/\eta_0| E}}{\sqrt[4]{E^3}} \quad \text{für } E > 0, \quad \text{sonst } 0, \quad (24)$$

und lösen damit die Integralgleichung (13), (11) nach der Sattelpunktmethode mit dem Ergebnis

$$\Theta^i \sim \frac{e^{\pi \sqrt{A/\eta_0} \sqrt{E}}}{\sqrt[4]{E^{3-jk}}} \quad \text{für } E > 0, \quad \text{sonst } 0. \quad (25)$$

Das damit gebildete Integral (2)ⁱ werten wir gleichfalls nach der Sattelpunktmethode aus und gelangen so zu

$$C^i \approx \frac{\pi^2}{2} A \eta_0^{-1} T. \quad (26)$$

Dies stimmt mit (23 a) überein, d.h. in der vorliegenden Näherung haben die Nebenbedingungen auf die spezifische Wärme des stark entarteten FERMI-Gases keinen Einfluß. Die Termdichte ist zwar um einen Faktor von der Größenordnung $|A^2 T \eta_0^{jk}| \gg 1$ kleiner als Θ^i , aber auf die spezifische Wärme hat das für nicht zu kleine Temperaturen² nur geringen Einfluß, denn im Vergleich zu dem unveränderten Exponenten $S^F \gg 1$ fällt das logarithmische Glied kaum ins Gewicht. Treibt man die aus der Sattelpunktmethode sich ergebenden asymptotischen Entwicklungen einen Schritt weiter, so erhält man als Ergebnis in der nächsthöheren Näherung in $\eta_0/A T$ an Stelle von (26) den Ausdruck

$$C^i \approx \frac{\pi^2}{2} A \eta_0^{-1} T - \frac{1}{2} j^k. \quad (27)$$

¹ Die Lebensdauer gegen Photoemission ist ohnehin als unendlich angenommen.

² Im Gebiete $T < \eta_0/A$ dagegen muß S^i und damit auch C^i bedeutend kleiner als (23) sein, weil anderenfalls nicht $\Theta^i < \Theta^F$ sein könnte.

Die Differenz gegenüber dem gewöhnlichen FERMI-Gas hat demnach dieselbe Größenordnung wie im klassischen Falle, s. Fig. 2. Da die Zahl der Nebenbedingungen sehr viel kleiner ist als die Zahl der Freiheitsgrade, s. (23), kann dieser Unterschied praktisch vernachlässigt werden. Er bleibt in der Größenordnung der gewohnten Abweichungen vom idealen FERMI-Gas, die von den Wechselwirkungen und von der Endlichkeit der Topftiefe herrühren. Die letztere, bedeutendere, wirkt sogar mit Sicherheit in entgegengesetzter Richtung, also im Sinne einer Vergrößerung der spezifischen Wärme, so daß sich die Fehler größtenteils kompensieren. Mit demselben Recht, mit dem das Kerninnere als ein ideales FERMI-Gas behandelt wird, kann auch die durch die Existenz der kollektiven Freiheitsgrade hervorgerufene Verminderung der spezifischen Wärme der freien Nukleonenbewegung vernachlässigt werden. Die Term-dichte ist mit dem relativ langsam veränderlichen Faktor

$$\frac{\Theta^i}{\Theta^F} \approx \left[\frac{\sqrt[4]{2\pi} \sqrt[4]{A/\eta_0}}{\hbar \sqrt[4]{2m} \sqrt[4]{E}} \right]^{f^k} \quad (28)$$

zu versehen. Dieses Resultat ist vor allem für die Theorie der Verdampfungsterme wichtig, vgl. z. B. LE COUTEUR oder HAGEDORN und MACKE [7]. Der Faktor (28) hat auf den Vergleich mit dem empirischen Material nur geringen Einfluß, denn in die Ergebnisse gehen nur Verhältnisse von „benachbarten“ Term-dichten ein.

3. Die Term-dichte der Kapillarquanten.

Es bleibt noch die Aufgabe, die bekannte spezifische Wärme der Oberflächenwellen damit zu vergleichen. Da die Kapillarquanten, wie wir in [1] gesehen haben, der BOSE-EINSTEIN-Statistik mit unbestimmter Gesamtteilchenzahl genügen, haben sie der PLANCKschen Oszillationsformel gemäß die Innere Energie

$$U^k = \sum_{\lambda \neq 0} \frac{\omega_\lambda}{e^{\omega_\lambda/T} - 1} \quad (29)$$

mit den RAYLEIGHschen Eigenfrequenzen

$$\omega_\lambda = \omega_0 A^{-1/2} \sqrt{\lambda(\lambda-1)(\lambda+2)} \quad \text{mit} \quad \omega_0 = \sqrt[4]{4\pi\sigma/3m}. \quad (30)$$

In (29) sind die drei translatorischen Freiheitsgrade ($\omega_1 = 0$), deren Innere Energie $= \frac{3}{2} T$ ist, mit einbegriffen, und in (30) ist die COULOMB-Korrektur vernachlässigt; σ ist die effektive Oberflächenspannung des Kerns und m die Nukleonenmasse.

Im Falle starker Entartung werten wir wie üblich die λ -Summe (bis $\lambda = A$) näherungsweise als ein λ -Integral aus (bis $\lambda = \infty$), ersetzen dabei

(die thermodynamische Wahrscheinlichkeit) des labilen Zwischenzustandes groß genug werden kann. Das kann andererseits nur dann wirklich der Fall sein, wenn der Kern sich im Verlaufe der Zusammenschnürung nicht zu stark abkühlt, d.h. wenn ein inneres Wärmereservoir zur Verfügung steht. Beide Forderungen zusammen führen zu der Annahme einer zweiteiligen spezifischen Wärme. Daß die Wärmekapazität trotz der Invarianz der Zahl der (kinetischen) Freiheitsgrade verschieden groß ausfallen kann, liegt an den „potentiellen Freiheitsgraden“ und an der Entartung. Bemerkenswert ist, daß sich das Gaströpfchenmodell bis zu solch hohen Anregungsenergien hinauf zu bewähren scheint.

Literatur.

[1] SÜSSMANN, G.: Z. Physik **139**, 543 (1954). — [2] BETHE, H. A.: Rev. Mod. Phys. **9**, 69 (1937). — [3] WEYL, H.: Math. Ann. **71**, 441 (1911). — [4] FOWLER: Statistical Mechanics. Cambridge 1929. — [5] PAULI, W.: Z. Physik **41**, 81 (1927). — BECKER, R.: Z. Physik **128**, 120 (1950). — [6] SOMMERFELD, A.: Z. Physik **47**, 1 (1928). — [7] WEISSKOPF, V. W.: Phys. Rev. **52**, 295 (1937). — LE COUTEUR: Proc. Phys. Soc. Lond. A **63**, 259 (1950). — HEISENBERG, W., W. MACKE u. R. HAGEDORN: Kosmische Strahlung. Göttingen 1953. — [8] SÜSSMANN, G.: Z. Naturforsch. **8a**, 404 (1953).

Göttingen, Max-Planck-Institut für Physik.

Die Freiheitsgrade des Gaströpfchenmodells für den Atomkern.

Von

G. SÜSSMANN.

Mit 4 Figuren im Text.

(Eingegangen am 4. Oktober 1954.)

Die Beziehungen zwischen der BOHR-REIFMANSchen und der HILL-WHEELERSchen Beschreibung des „collective-individual-model“ werden diskutiert. An einem einfachen Modell wird in dem 3*A*-dimensionalen Konfigurationsraum eine Koordinatentransformation durchgeführt, durch die die SCHRÖDINGER-Gleichung in einen kollektiven und einen individuellen Anteil zerfällt. Für die individuellen Nukleonenbewegungen ergeben sich dabei kollektive Nebenbedingungen, die die Ursache sind für die verschiedentlich diskutierte Kopplung zwischen den beiden Bewegungssystemen.

1. Einleitung.

In den letzten Jahren fand in unseren Vorstellungen über den Aufbau des Atomkerns eine überraschende Veränderung statt. Längere Zeit galt das von N. BOHR aufgestellte Flüssigkeits- bzw. Sandsackmodell [1] als die angemessene Näherung. Es läuft darauf hinaus, daß (im Gegensatz etwa zu den Elektronen der Atomhülle) zwischen den Nukleonen eine relativ starke Wechselwirkung besteht, so daß bei jedem Kernprozeß alle Nukleonen wesentlich beteiligt sind. Demgegenüber hat sich nun vor allem durch die Arbeiten von GOEPPERT-MEYER sowie HAXEL, JENSEN und SUSS [2] herausgestellt, daß das ebenso frühzeitig zur Diskussion gestellte [2], aber als dem Flüssigkeitsmodell widersprechend später meist abgelehnte Schalenmodell gleichfalls Geltung beansprucht. Das bedeutet aber, daß man (ähnlich wie in der Atomhülle) in guter Näherung berechtigt ist, von individuellen Nukleonenbewegungen zu reden, so als wäre die Kernmaterie im Gaszustand. Damit stehen wir heute vor der Schwierigkeit, daß es zwei einander entgegengesetzte Näherungslösungen gibt. Das wird unterstrichen durch die gemessenen starken Kernabplattungen (beiderlei Vorzeichens), die nach RAINWATER [4] erklärt werden müssen durch das Zusammenwirken der Zentrifugalkräfte der einzelnen Nukleonen mit der gespannten „Haut“ des Kerntröpfchens. Besonders dringend wird das Problem, wenn man nach der Termdichte oder nach der spezifischen Wärme des Atomkerns fragt. Nach dem RAINWATERSchen Modell muß es nämlich für die inkompressiblen Tropfenschwingungen ebenso wie für die individuellen Nukleonenbahnen stationäre Zustände geben, was jedoch

formal zu dem Schluß führt, daß der Kern Z^A mehr als $3A$ kinetische Freiheitsgrade haben müßte. Es erhebt sich die Frage: was ist diese „Haut“, die nun eigene zusätzliche Freiheitsgrade zu beanspruchen scheint? Die einfache Vorstellung, daß sie durch die am Kernrand sitzenden Nukleonen zusammengesetzt sei, so daß für das in ihrem Inneren eingeschlossene KNUDSEN-Gas bedeutend weniger als A Nukleonen verblieben und so eine Diskrepanz überzähliger Freiheitsgrade gar nicht erst aufträte, ist nämlich ausgeschlossen, denn die qualitative Deutung der ausgezeichneten Neutronen- und Protonenzahlen (der sog. magic numbers) durch das Schalenmodell zeigt, daß alle A Nukleonen an der individuellen Bewegung teilnehmen. Auch die mögliche Auskunft, die bewegliche Kernwand werde durch die π -Mesonen gebildet, da das Mesonfeld das ist, was die Nukleonen am Verlassen des Kerns hindert, nützt hier nichts, weil wir eine phänomenologische Theorie des Atomkerns suchen, in der das Mesonfeld keine eigenen Freiheitsgrade hat. Durch den von HILL und WHEELER [8] hervorgehobenen Begriff der „kollektiven Nukleonenbewegungen“, aus dem die wahre Bewegung durch Überlagerung mit der individuellen entsteht, wird das Problem zwar gefördert aber noch nicht wirklich aufgeklärt, denn die Frage nach der Zahl der Freiheitsgrade bleibt bestehen: durch Superposition zweier Bewegungen in demselben Phasenraum kann die Zahl der kinetischen Freiheitsgrade nicht erhöht werden, denn diese ist definitionsgemäß stets der Dimensionszahl f des Konfigurationsraumes gleich. Es bleibt unbekannt, woher man im einzelnen die Berechtigung nehmen soll, mindestens einen der beiden Summanden, aus denen der Ausdruck für die Wärmekapazität C des Kerns bestehen muß, zu vermindern, damit das vom Gleichverteilungssatz geforderte Maß ($C = \frac{1}{2}f = \frac{3}{2}A$) nicht überschritten wird. Während man also früher in der Frage der spezifischen Wärme vor einer Alternative stand, nämlich der, ob der Kern als FERMI-Gas oder als Flüssigkeitströpfchen anzunehmen sei, hat man es jetzt mit dem Problem der Vereinbarkeit der beiden Vorstellungen zu tun: Wie verteilen sich die $f = 3A$ Freiheitsgrade des Kerns auf das „FERMI-Gas“ und das „Tröpfchen“?

In diesem Zusammenhang interessiert besonders die Frage, wie die stationären Ψ -Funktionen eines solchen „Gaströpfchens“ aussehen. Wie lassen sich die in Schalen zusammengeschlossenen individuellen Nukleonenzustände mit solch kollektiven Nukleonenbewegungen, wie es die Oberflächenwellen sind, vereinbaren? Den von HILL und WHEELER gegebenen Lösungsvorschlag [8, Gl. (5) und Fußnote ^{17 a})] halten wir für nicht ganz einwandfrei. In der Theorie von A. BOHR, REIFMAN und MOTTELSON [5], [6], [7] dagegen ist das hier vorliegende Problem bisher noch gar nicht gestellt worden. Die benutzten Ψ -Funktionen sind gut brauchbar, enthalten aber nicht alle der in der Theorie von HILL und

WHEELER erzielten Fortschritte und befinden sich in bezug auf unsere Fragestellung noch in der nullten Näherung.

In der vorliegenden Arbeit soll der Versuch gemacht werden zu zeigen, wie sich die Separation der beiden verschiedenen Bewegungsformen eines solchen tropfenförmigen FERMI-Gases quantenmechanisch konsequent durchführen läßt. Einen Prototyp dafür hat man in der translatorischen Kernbewegung. Es stellt sich heraus, daß die individuellen Nukleonenzustände kollektiven Nebenbedingungen genügen müssen. Daraus ergibt sich für die FERMI-Gas-Termdichte eine Verminderung, von der in einer späteren Arbeit gezeigt werden wird, daß sie im klassischen Grenzfall genau den benötigten Betrag hat, im Entartungsgebiet dagegen vernachlässigbar ist.

2. Die kollektiven Nukleonenbewegungen.

Zunächst sollen die Grundannahmen des zu betrachtenden idealisierten Kernmodells formuliert werden. Dieses Modell soll eine erste Näherung an die Wirklichkeit darstellen, und zwar eine solche (darin liegt das Problem), die sowohl Eigenschaften eines nahezu idealen FERMI-Gases als auch die eines nahezu inkompressiblen, schwingungsfähigen Tropfens besitzt.

Der kinetische Rahmen, in dem unsere Beschreibung des Kerns Z^A geschehen soll, ist (wie üblich) die nichtrelativistische Quantenmechanik eines abgeschlossenen $(Z+N)$ -Fermionensystems im SCHRÖDINGER-Bild. Die eigentümliche Schwierigkeit der mathematischen Formulierung des Gaströpfchenmodells besteht nun darin, daß das Potential \mathcal{U} nicht allein von den Lage-, Impuls- und Spinvariablen \mathbf{x}_i , \mathbf{p}_i und \mathbf{s}_i abhängt, sondern offenbar ebenso wesentlich (obwohl das System Z^A sicher abgeschlossen ist!) von einer die Lage und Gestalt des Kerns beschreibenden Reihe „äußerer“ Parameter $c_{\lambda\kappa}$ mit $\kappa=0, 1, \dots, 2\lambda$ und $\lambda=1, 2, \dots, A$. Wie sich dieses \mathcal{U} trotzdem in die zugrunde gelegte Kinematik einfügen läßt, soll im Laufe der Arbeit deutlich gemacht werden. Wir beginnen in diesem Abschnitt einfach damit, daß wir in naiver klassischer Weise angeben, was die c -Parameter anschaulich bedeuten.

In einer ersten Näherung können wir den Kern (zu jedem Zeitpunkt t) als eine in inkompressibler Weise sehr schwach deformierte Kugel vom Volumen $V = (4\pi/3) R_0^3$ mit $R_0 = A^{1/3} r_0$ und mit homogener Massen- und Ladungsverteilung ansehen. Wir können ferner annehmen, daß sich der Schwerpunkt $\mathbf{X} = V^{-1} \int d\mathbf{x}^3 \cdot \mathbf{x}$ in unmittelbarer Nähe des Koordinatenursprungs befindet: $X \ll R_0$. Lage und Gestalt des Kerns ist dann durch die Abhängigkeit der Radien R von ihren Richtungen \mathbf{E} gegeben (vgl. Fig. 1). Damit äquivalent ist die Angabe seiner momentanen, klassischen

(elektrischen bzw. „mechanischen“) Multipolmomente bzw. der Koeffizienten $c_{\lambda\kappa}$ der Entwicklung von $R(\mathbf{E}, t)$ nach reellen Kugelfunktionen:

$$R = R_0 \left[1 + \sum_{\lambda=1}^A \sum_{\kappa=0}^{2\lambda} c_{\lambda\kappa} Y_{\lambda\kappa}(\mathbf{E}) \right]. \quad (1)$$

Der Inkompressibilität wegen ist in erster Näherung $c_{00} = 1$. Die $c_{2\kappa}$ sind die fünf „mechanischen“ Quadrupolmomente¹ des Kerns, die $c_{3\kappa}$ die sieben Oktupolmomente usw. Die Abschneidegrenze A ist durch die

atomistische Struktur des Atomkerns gegeben: $A \approx A^{\frac{1}{3}}$, d.h. die halben Wellenlängen $\pi \tilde{\lambda} \approx \pi R_0/\lambda$ können nicht kleiner werden als der ungefähre mittlere Abstand $2r_0$ zweier Kernbausteine. Die drei (natürlich nicht galileiinvarianten) „Dipolmomente“ sind nichts anderes als die Schwerpunktskoordinaten:

$$\mathbf{X} = \sqrt{3/4\pi} R_0 (c_{11}, c_{12}, c_{10}). \quad (2)$$

Diese Beziehung kann man benutzen, um die Definition der $c_{1\kappa}$ auf den Fall großer X auszuweiten. Die Definition der De-

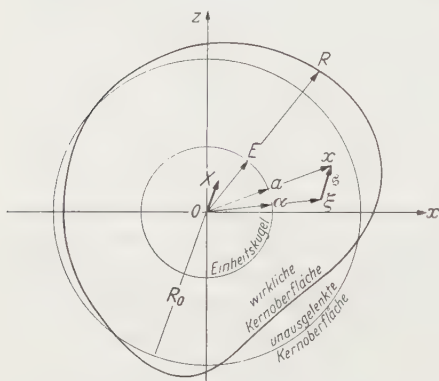


Fig. 1. Die Ruhelage und die ausgelenkte Lage des Atomkerns mit den Schwerpunkten $\mathbf{0}$ bzw. \mathbf{X} ; \mathbf{x} ist der Ort und ξ der dazugehörige „Ruheort“ eines Massenelementes (oder Nukleons).

formationsparameter² $c'_{\lambda\kappa}$ steht dann z.B. in derjenigen Gleichung, die aus (1) hervorgeht, wenn die \mathbf{R} durch $\mathbf{R}' = \mathbf{R} - \mathbf{X}$ ersetzt werden. Diese Möglichkeit ist insofern prinzipiell wichtig, als ja die Schwerpunktsbewegung des Kerns (im Gegensatz zu den kleinen Kapillarschwingungen) quantenmechanisch im allgemeinen als ein räumlich weit ausgedehntes Wellenpaket zu denken sein wird. Formal werden wir jedoch der erheblich einfacheren Schreibweise wegen an der Annahme

$$c_{\lambda\kappa} \ll 1 \quad (3)$$

(unter Einschluß von $\lambda = 1$) festhalten.

Betrachtet man den Kern einfach als ein klassisches, homogen geladenes Tröpfchen, das vermöge seiner Oberflächenspannung inkompressibler Schwingungen fähig ist, so ist es zweckmäßig, die Auslenkungen

$$\tilde{\mathbf{s}}(\xi, t) = \mathbf{x}(\xi, t) - \xi \quad (4)$$

¹ Das in der üblichen Weise definierte elektrische Quadrupolmoment um die Polarachse z ist gleich $\frac{1}{2} \sqrt{5\pi} Z R_0^2 c_{20}$.

² Wir werden stets c' statt c schreiben, wenn die Translation ($\lambda = 1$) nicht mitgemeint ist bzw. keine Rolle spielt.

einzuführen, d.h. die vektoriellen Abstände zwischen den wirklichen Orten $\mathbf{x}(\xi, t)$ der einzelnen (durch die „Nummer“ ξ voneinander unterschiedenen) Massenelemente und ihren Ruheorten $\tilde{\mathbf{x}} = \mathbf{x}(\xi, -\infty)$ wobei $c(-\infty) = 0$ vorausgesetzt ist (vgl. Fig. 1). Wegen (3) können wir uns auf die lineare Näherung in $\delta \ll R_0$ beschränken; wir wollen aber auch noch¹

$$\frac{\partial \cdot \mathbf{s}}{\partial \xi} \ll 1 \quad (5)$$

verlangen. Die Inkompressibilität, gemäß der die Funktionaldeterminante $[\partial \cdot \mathbf{x} / \partial \xi] = 1$ sein muß, ist dann einfach gleichbedeutend mit der Quellenfreiheit $\partial \tilde{\mathbf{s}} / \partial \xi = 0$ (bzw. $\partial \tilde{\mathbf{s}} / \partial \mathbf{x} = 0$). Damit sind die Kompressionsbewegungen (longitudinale Wellen) ausgeschlossen. Ebenso können, wie von A. BOHR gezeigt worden ist [9], die Wirbel (transversale Wellen) ausgeschlossen werden: $\partial \times \tilde{\mathbf{s}} / \partial \xi = 0$. Kollektive Wirbelphänomene setzen nämlich eine nicht zu geringe Zähigkeit des Fluidums voraus. Da der Kern aber keine Flüssigkeit² sondern ein KNUDSEN-Gas ist, stecken sämtliche „Wirbel“ bereits in den individuellen Bewegungen. Insbesondere ist der Kern als ein „idealer“ Gaskörper einer starren Rotation nicht fähig, es sei denn, jede einzelne Nukleonenbahn würde einen von Null verschiedenen Drehimpuls derselben Richtung bekommen, wobei aber niedrige J -Werte nicht möglich sind. Wir haben es demnach lediglich mit einer Potentialströmung zu tun (Oberflächenwellen), können also ein Auslenkungspotential $\psi(\xi, t)$ einführen, das der LAPLACESchen Differentialgleichung genügt:

$$\tilde{\mathbf{s}} = -\frac{\partial \psi}{\partial \xi} \quad \text{mit} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} = 0. \quad (6)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung im Geltungsbereich $\xi \in R_0$ mit der Randbedingung $R(\mathbf{E}) - R_0 = -\psi_\xi(R_0 \cdot \mathbf{E})$ ist

$$\psi = -R_0^2 \sum_{\lambda=1}^{\infty} \sum_{\kappa=0}^{2\lambda} \frac{1}{\lambda} c_{\lambda\kappa}(t) \left(\frac{\xi}{R_0} \right)^\lambda Y_{\lambda\kappa}(\alpha), \quad (7)$$

wo $\alpha = \xi/\xi$ die Richtung von ξ ist, ebenso wie $\alpha = \mathbf{x}/x$ die Richtung von \mathbf{x} , s. Fig. 1. An Stelle der Auslenkung $\tilde{\mathbf{s}}(\xi, t)$ können also als Lagevariable der kollektiven Bewegung die endlich vielen Multipolmomente $c_{\lambda\kappa}(t)$

¹ Mit $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$ bezeichnen wir das Tensorprodukt $a_i b_k$ und mit $\mathbf{a} \mathbf{b} = \langle \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \rangle = \sum a_k b_k$ seine Spur, das Skalarprodukt. Für die Determinante einer quadratischen Matrix β schreiben wir $[\beta]$ und für die transponierte Matrix β' .

² In einer älteren Arbeit von TELLER und WHEELER [10] wird der Versuch gemacht, die experimentell erwiesene Nichtexistenz einer starren Kernrotation auf die Nichtunterscheidbarkeit der Kernbausteine zurückzuführen. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß der Kern eine „Quantenflüssigkeit“ ist, d.h. dem superflüssigen Zustand des Heliums ähnlicher als einer gewöhnlichen (kristallinen) Flüssigkeit.

genommen werden. Ihre Anzahl f^k , die Zahl der kollektiven Freiheitsgrade des Kerns, ist $A(A+2)$; praktisch sind jedoch meist nur die ganz niedrigen λ -Werte (1, 2, 3) von Bedeutung. Rechnet man mit (7) und (6a) die kinetische Energie dieser kollektiven Bewegung aus, so ergibt sich wie bekannt

$$\mathcal{T}^k \equiv \int d\mathbf{x}^3 \frac{1}{2} \rho \dot{\mathbf{s}}^2 = \sum_{\lambda\kappa} \frac{1}{2} m_\lambda \dot{c}_{\lambda\kappa}^2, \quad (8)$$

wobei die Konstanten

$$m_\lambda = \frac{3}{4\pi} R_0^2 M \frac{1}{\lambda} \quad (9)$$

die den (dimensionslosen) $c_{\lambda\kappa}$ zugeordneten „Trägheiten“ sind; $M = A m$ ist die Kernmasse. Wie diese Kapillarwellen zu quantisieren sind, ist

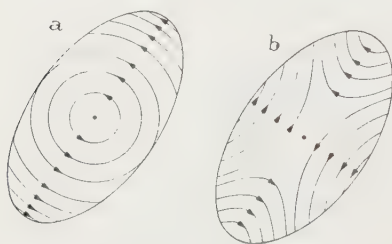


Fig. 2a u. b. Das Geschwindigkeitsfeld für a) die starre rotatorische Oberflächenwelle eines ellipsoidischen Tropfens nach A. BOHR [9]. Der Drehimpuls rührt im Falle b) von der Verschiedenheit der Hebelarme her.

nach (7) in Analogie zur Feld- und Festkörperphysik klar. Besonders interessante kollektive Bewegungen sind die von A. BOHR [5], [7] entdeckten „Kapillarquanten“ mit von Null verschiedenem Drehimpuls, s. Fig. 2.

Die Annahme (3) kleiner Amplituden ist, wie das Phänomen der Kernspaltung beweist, sicher nicht für alle kollektiven Bewegungen des Kerninneren erfüllt. Für die extrem schweren Kerne gibt die ebenfalls

von der Entwicklung (1) ausgehende Theorie von BOHR und WHEELER [11] eine befriedigende Deutung der experimentellen Daten. Die Kernspaltung ist damit wohl der augenfälligste Beweis dafür, daß der Kern (ganz im Gegensatz zur Atomhülle) kollektiver Bewegungen fähig ist (von der selbstverständlichen Translationsbewegung abgesehen). Für die grundsätzliche Frage nach der Zahl der Freiheitsgrade bzw. der spezifischen Wärme genügt es aber, wenn wir uns auf diejenigen kollektiven Bewegungen beschränken, für welche die $c'_{\lambda\kappa} \ll 1$ bleiben.

3. Die potentielle Energie.

Nun können wir die das Gaströpfchenmodell konstituierenden Annahmen über das Potential $\mathcal{U}(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \mathbf{s}; c)$ unseres A -Körperproblems zumindestens provisorisch formulieren. Vor allem nehmen wir an, daß die HARTREE-FOCKsche Methode des selbstverträglichen Feldes gut brauchbar ist, d.h. daß die potentielle Energie in dem in Frage kommenden Teil des HILBERT-Raumes ξ durch eine Summe von Einkörperpotentialen angenähert werden kann: $\mathcal{U} \approx \sum u(\mathbf{x}_i, \mathbf{p}_i, \mathbf{s}_i; c) + \mathcal{U}(c')$. In der Atomhülle ist die entsprechende Annahme von vornherein

plausibel, im Innern der Atomkerne dagegen kann sie vorläufig nur durch den Erfolg gerechtfertigt werden. Das (ladungsunabhängige) Kernpotential u hat in erster Näherung die Form eines nahezu kugeligen ein wenig abgerundeten Kastenpotentials vom Radius $R_0 = A^{\frac{1}{3}} r_0$. Die (gleichfalls noch nicht verstandene) Absättigung der Kernkräfte bedeutet, daß die Tiefe des Kastens von A unabhängig ist. Zur Erklärung der „magic numbers“ wird außerdem in u eine starke Spin-Bahn-Koppelung postuliert. Wir können annehmen, daß sie zum Gradienten des Potentialtopfes proportional ist. Der kollektive Term \mathcal{U}^k enthält die (durch einen HARTREE-FOCKschen Mittelungsprozeß gewonnene) COULOMBSche Energie der Protonen¹, eine mit der Kernoberfläche proportionale potentielle Energie² und eine potentielle Neutronenexzeßenergie. Die c' -Abhängigkeit von \mathcal{U}^k braucht uns nicht näher zu interessieren; es genügt zu wissen, daß dieser Term einer Verformung des Tröpfchens entgegenwirkt. Wegen (3) können wir uns mit der TAYLOR-Entwicklung bis zu den quadratischen Gliedern begnügen:

$$\mathcal{U}^k = \mathcal{U}_0^k + \sum_{\lambda \neq} k_{\lambda} c'_{\lambda \neq}{}^2. \quad (10)$$

Der Gleichgewichtsanteil \mathcal{U}_0^k ist eingeführt, um die WEIZSÄCKERSche Interpolationsformel für die Bindungsenergien gewinnen zu können.

Die c -Abhängigkeit von u dagegen ist für das Verständnis des Modells wesentlich. Wir können annehmen, daß die Werte des Potentialtopfes bei einer Translation oder einer Verformung des Kerns mit der im vorigen Abschnitt betrachteten Strömung $\mathfrak{s}(\xi, c(t))$ mitgeführt werden. Wir denken uns also, bei vorgegebenen c , einem jeden Nukleonort \mathbf{x} , den dazugehörigen „Ruheort“ ξ_i zugeordnet. (Die Bezeichnung „Ruhe“ bezieht sich hier natürlich lediglich auf die kollektive Bewegung und meint $c_{\lambda \neq} = 0$ bzw. $\mathfrak{s} = 0$). Nach (4), (6) und (7) lautet diese Zuordnung:

$$\xi_i = \mathbf{x}_i - \frac{f}{4\pi} R_0^2 \sum_{\lambda \neq} \frac{1}{\lambda} c_{\lambda \neq} \frac{\partial \eta_{\lambda \neq}}{\partial \mathbf{x}_i}, \quad (11)$$

wobei die $\eta_{\lambda \neq}(\mathbf{x})$ die durch

$$\eta_{\lambda \neq} = \frac{4\pi}{f} R_0^{-\lambda} \sum_i x_i^{\lambda} Y_{\lambda \neq}(\mathbf{a}_i) \quad (12)$$

definierten Funktionen sind; $f = 3A$. Durch diese Gleichungen ist (bei vorgegebenen $c_{\lambda \neq}$) in Prinzip auch die Beziehung zwischen den Nukleonimpulsen³ $\mathbf{p}_i = -i\partial/\partial \mathbf{x}_i$ und den dazugehörigen „Ruheimpulsen“ $\boldsymbol{\pi}_i = -i\partial/\partial \xi_i$ gegeben. Unsere Annahme über die Deformation des

¹ Die Austauschglieder können nach einer Abschätzung von GOMBAS [12] vernachlässigt werden.

² Für eine theoretische Begründung dieser Energie vgl. MITTELSTAEDT [13].

³ $c = 1$, $\hbar = 2\pi$.

Potentialtopfes besagt damit in der Näherung (3), (5) einfach, daß die potentielle Energie der individuellen Bewegung

$$\mathcal{U}^i = \sum_i u(\xi_i, \pi_i, s_i) \quad (13)$$

ist, d.h. daß u von ξ_i , π_i und s_i alleine abhängt.

Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Freiheitsgraden des Kerns, insbesondere auch die zwischen den individuellen und den kollektiven Nukleonenbewegungen, wird also im Gaströpfchenmodell in erster Näherung vernachlässigt. Das ist natürlich eine starke Idealisierung der wirklichen Verhältnisse. Nun ist das Bestehen einer Kopplung zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden für die Dynamik des Kerns insofern wesentlich, als sie für das Eintreten der „atomaren Unordnung“ bzw. der Energie-Gleichverteilung sorgt. Um dem Rechnung zu tragen, denken wir uns zu $\mathcal{U}^k + \mathcal{U}^i$ ein kleines Störpotential \mathcal{U}^w hinzugefügt. Wir haben also

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}^i(\xi, \pi, s) + \mathcal{U}^k(c') + \mathcal{U}^w \quad (14)$$

mit

$$\mathcal{U}^w \ll \mathcal{U}. \quad (15)$$

Im 7. Abschnitt wird sich herausstellen, daß eine solche (potentielle) Wechselwirkung in Wirklichkeit entbehrlich ist, denn die kinetische Energie sorgt bereits für eine Kopplung. Das Zusatzpotential \mathcal{U}^w hat jedoch in unserem Modell noch eine andere wichtige Funktion: Der Potentialtopf (13) ist zwar so beschaffen, daß relativ starke Abweichungen der Massendichte $\varrho(\mathbf{x})$ von ihrem konstanten Mittelwert $\varrho_0 = 3m/4\pi r_0^3$ nicht zu befürchten sind¹. Wir benötigen aber im folgenden die noch etwas schärfere Annahme, daß die Ψ -Funktion des Kerns mit stark überwiegender Wahrscheinlichkeit auf denjenigen Bereich \mathfrak{S}^* ihres HILBERT-Raumes \mathfrak{S} beschränkt bleibt, in dem die Nukleonen verhältnismäßig gleichmäßig über das Kerninnere verteilt sind. Das Zusatzpotential \mathcal{U}^w hat die Aufgabe, dies zu erzwingen. Wir denken etwa an ein von einer Nichtlinearität in der Mesongleichung herrührendes Vielkörperpotential, s. THIRRING [14], das zugleich für die Absättigung der Kernkräfte sorgen könnte, SCHIFF [15]. Seine Wirkung auf die einzelnen Nukleonen dürfte natürlich nicht sehr heftig sein, damit die Schalenstruktur des Kerns, die wir nun besprechen wollen, nicht zerstört wird.

4. Die individuellen Nukleonenbahnen.

Wir denken uns die c -Parameter zunächst zeitlich festgehalten. Damit erreichen wir, daß das System, wie von jedem abgeschlossenen

¹ Die entsprechende Tatsache über die Ladungsdichten z. B. ergibt den üblichen Ausdruck für die COULOMB-Energie.

System erwartet werden muß, zeithomogen (d.h. kein Zeitpunkt von dem anderen unterschieden) ist, aber um den Preis eines Verzichts auf Beschreibung der kollektiven Nukleonenbewegung. Da wir nämlich die Wechselwirkung \mathcal{U}^w in erster Näherung vernachlässigen, kann sich die Dynamik des betrachteten Kernmodells bei konstanten $c_{\lambda\pi}$ nicht wesentlich von der der Atomhülle unterscheiden. Von Kollektivbewegung kann also nicht die Rede sein: jedes Nukleon führt (abgesehen von der Ununterscheidbarkeit) seine eigene, von den anderen Nukleonen in erster Näherung unabhängige stationäre Bewegung aus. Die abgeschlossenen Schalen sind allerdings der ungünstigeren Form des Potentials wegen nicht so ausgeprägt wie in der Atomhülle. Dafür hat die statistische Näherung, die den Kern als ein „makroskopisches“ FERMI-Gas thermodynamisch behandelt, um so mehr Berechtigung.

Die SCHRÖDINGER-Gleichung ist daher wegen (13) separierbar, d.h. jede stationäre Zustandsfunktion $\Psi_{\mathbf{N}}^i = \Phi_{\mathbf{N}}^i(\mathbf{x}, s) \exp(-i E_{\mathbf{N}}^i t)$ ist in erster Näherung ein antimetrisiertes Produkt von Einteilchenfunktionen (das Produkt zweier SLATER-Determinanten; HARTREE-FOCK-Näherung). Der Bewegungszustand des Kerns ist danach der eines Gemisches zweier FERMI-DIRAC-Gase in einem äußeren Potentialfeld u : er zerfällt in $Z + N$ individuelle Bewegungszustände $q_v(\mathbf{x}, s) \exp(-i \varepsilon_v t)$ einzelner Protonen oder Neutronen, für die das PAULI-Verbot gilt. Die durch das Störpotential bewirkten Korrelationen zwischen den Nukleonen sind in der ersten Näherung vernachlässigt. Die individuellen „Bahnen“ $q_v(\mathbf{x}, s; c)$ ergeben sich aus der Eigenwertgleichung $-(1/2m)\hbar^2 \nabla^2 q_v + u|q_v = \varepsilon_v q_v$. Dabei braucht uns nur der diskrete Teil des ε -Spektrums zu interessieren, denn das Kontinuum liegt sicher nicht in dem zu einem Z^A -Kern gehörenden Teil \mathfrak{H}^* des HILBERT-Raumes. Die in Frage kommenden $E_{\mathbf{N}}^i$ bilden ein diskretes Spektrum¹ mit Einschluß der relativ scharfen metastabilen Zustände, umfassen also nur einen Teil des Gesamtspektrums.

Beim Einschalten der Wechselwirkung treten zu den Eigenwerten $E_{\mathbf{N}}^i = \sum \varepsilon_{v_i}$ Störterme $\mathcal{U}_{\mathbf{N}}^w$ hinzu, die nach einem von der Molekültheorie her bekannten quantenmechanischen Satz [16] die weitaus meisten Überschneidungen der Termfläche aufheben, vgl. Fig. 3. Es entstehen dabei hochdimensionale „Rinnen“ bzw. „Krater“, vgl. HILL und WHEELER [8]. Für die einheitlichen Termflächen $E_{\mathbf{N}}^i(c') + \mathcal{U}_{\mathbf{N}}^w(c')$ mit festem \mathbf{N} ist demnach die Konstellation (v_1, \dots, v_A) gleichfalls als $c_{\lambda\pi}$ -Funktion aufzufassen:

$$\mathbf{N} \leftrightarrow (v_1, \dots, v_A)_{c'} \quad \text{oder} \quad v_i = v_i(\mathbf{N}; c'). \quad (16)$$

Solche Umbesetzungen der individuellen Bahnen bei adiabatischer Verformung des Kerns sind für das Gaströpfchenmodell von prinzipieller

¹ Die Wahrscheinlichkeit für Photoemission kann vernachlässigt werden.

Bedeutung, während die durch die Kopplungen hervorgerufenen Korrekturen des Energiebetrages oft vernachlässigt werden können.

Wie bekannt nehmen die Bindungsenergien $-E_0^i$ besonders große Werte an, wenn N oder Z (oder gar beide) gleich einer der „ausgezeichneten Zahlen“ 2, (6), 8, (14), 20, 28, (32), 40, 50, 82 oder 126 wird, und zwar für $c'=0$. Diese besonders gut gebundenen, „abgeschlossenen Schalen“ sind kugelsymmetrisch, haben also verschwindenden Drehimpuls und verschwindende elektrische und magnetische Momente. Durch Hinzufügen eines „Leuchtnukleons“ nimmt E_0^i sprunghaft zu,

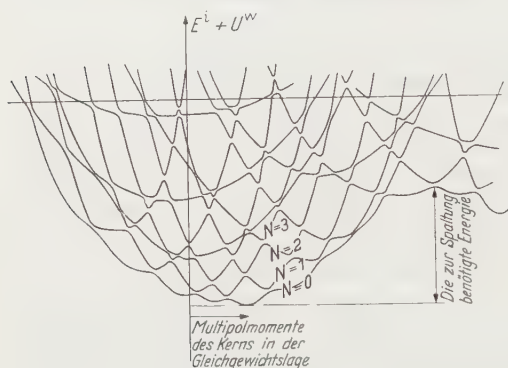


Fig. 3. Die Termflächen $E_N^i(c) + U_N^w(c)$, schematisch.

und das Energieminimum liegt im allgemeinen nicht mehr bei $c'=0$, d.h. der Kern besitzt z.B. ein elektrisches Quadrupolmoment.

Für viele Überlegungen genügt es, die HARTREE-FOCKsche Näherung zu der weitergehenden THOMAS-FERMI'schen zu spezialisieren, indem man die Teilchenzahl als sehr groß ansieht, $A^{\frac{1}{3}} \gg 1$.

Dadurch wird die Ein-

führung statistischer Begriffe sinnvoll, vor allem einer kontinuierlichen Termdichte $\vartheta(\varepsilon)$. Im allgemeinen gehört zum THOMAS-FERMI-Modell noch die darüber hinausgehende Annahme $|\partial p^{-1}/\partial \mathbf{x}| \ll 1$, daß also die relative Wellenlängenänderung in überwiegenden Maße vernachlässigbar klein ist und daß es daher einen Sinn hat, sich die Phasenraumzellen (vom Volumen h^3) *lokalisiert* zu denken, so daß von einer räumlichen Dichte von $\vartheta(\varepsilon)$ gesprochen werden kann. Da im Inneren des Kernels das Potential $u(\mathbf{x})$ weitgehend konstant ist, ist diese Voraussetzung automatisch erfüllt und wird außerdem meist gar nicht benötigt. Wir gehen daher auf ihre genaue mathematisch-physikalische Bedeutung nicht ein. Der Vergleich der statistisch berechneten FERMI-Gas-Energie mit der WEIZSÄCKERSchen Interpolationsformel zeigt, daß die kinetische Volumenenergie etwa halb so groß ist wie die (negativ genommene) potentielle und daß die Oberflächenenergie¹ und die Neutronenexzeßenergie etwa zur Hälfte kinetischer Natur sind.

¹ Im Unterschied zu der alten WEIZSÄCKERSchen Berechnung der kinetischen Oberflächenspannung [17] haben HILL und WHEELER [8] sowie HAMMACK [18] eine Ableitung gegeben, in die der Gradient der Nukleonendichte nicht eingeht.

Wir kehren nun zu der allgemeinen HARTREE-FOCK-Näherung zurück und lassen außerdem die Voraussetzung $c_{i\alpha} = \text{const}(t)$ fallen. Eine analoge Situation in der Molekülphysik kann dabei als Vorbild dienen. Dort wird die individuelle Bewegung der Elektronen eines Atoms in nullter Näherung als von der gegenseitigen Lage der Atome unabhängig angesehen. Der vollständige Bewegungszustand der Molekülhülle entsteht dann daraus durch die Überlagerung der kollektiven Elektronenbewegung, derjenigen Bewegung also, in der jede Atomhülle als Ganzes, als eine Einheit, auftritt. In höherer Näherung stellt die Energie der individuellen Elektronenbewegung in ihrer Abhängigkeit von der gegenseitigen Lage der Atome eine potentielle Energie für deren Bewegung (die kollektive Elektronenbewegung) dar. Entsprechende Verhältnisse finden sich auch im Inneren des Atomkerns. Ein wesentlicher Unterschied besteht allerdings zwischen den Schwingungen und Rotationen der Molekülhülle einerseits und denen des Kerns andererseits: im Molekül stehen dafür zusätzliche Freiheitsgrade zur Verfügung (nämlich diejenigen der Atomkerne), nicht dagegen im Kern. Dieses Problem nehmen wir im nächsten Abschnitt in Angriff. Die Energien $E_N^i(c')$ der individuellen Bewegung interessieren uns demnach vor allem deshalb, weil sie offenbar einen wesentlichen Teil der jeweiligen *effektiven* potentiellen Energie $U^k - E_N^1$ der kollektiven Bewegung darstellen. Wie steht es aber mit \mathcal{T}^k , der *kinetischen* Energie der kollektiven Bewegung? Es müßte eine Zerlegung $\mathcal{T} = \mathcal{T}^1 + \mathcal{T}^k$ der kinetischen Energie $\mathcal{T} = \sum \mathbf{p}^2/2m$ des Systems geben, in der der eine Teil die Form (8) hat, d. h. als kollektive kinetische Energie aufgefaßt werden kann, während der andere Teil \mathcal{T}^1 die in $E_N^1(c')$ steckende individuelle kinetische Energie darstellt; \mathcal{T}^1 wäre also der unter der Bedingung $c = \text{const}$ definierte Teil von \mathcal{T} . Unter der hier gemachten Voraussetzung, daß die $c(t)$ fest vorgegebene, klassische Observable sind, ist diese Aufgabe von HILL und WHEELER [8] für den *adiabatischen Grenzfall*

$$\frac{2\pi}{\omega} \gg \frac{R_0}{v} \quad (17)$$

gelöst worden. Es muß gefordert werden, daß die Kapillarschwingungen im Vergleich zu den Nukleonenbewegungen langsam ablaufen. Im entgegengesetzten, nichtadiabatischen Grenzfall finden nämlich an den „Termtrichtern“ (an Stellen also, an denen sich die Termflächen im c -Raum nahezu überschneiden, vgl. Fig. 2) so häufig Quantsprünge $N \rightarrow N'$ der Nukleonen statt, daß sich eine definierte Kapillarschwingung nicht bilden kann; die dafür verbleibende Energie erleidet zu viele Fluktuationen. Tatsächlich ist die genannte Bedingung, nach der die Schwingungsperiode $2\pi/\omega$ groß sein muß gegen das Zeitintervall R_0/v zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen eines Nukleons gegen die

Oberfläche, meistens soeben erfüllt¹. Die innere Konsequenz des HILL-WHEELERSchen Modells scheint damit gewährleistet. Auf die Dauer kann jedoch eine solche halbklassische Begründung des benutzten HAMILTON-Operators nicht befriedigen. Hinzu kommt, daß die Frage nach den überzähligen Freiheitsgraden ($c_{\lambda\kappa}$) auf diese Weise nicht überzeugend beantwortet werden kann².

5. Die neuen Lagevariablen.

Wir transformieren die Dynamik des betrachteten Kernmodells in eine Form, an der man ihren Gaströpfchencharakter ablesen kann. An Stelle der wirklichen Nukleonenorte \mathbf{x}_i treten darin als neue Lagevariable die mechanischen Multipolmomente $c_{\lambda\kappa}$ des Kerns und die Ruheorte ξ_i der Nukleonen auf; die Spinkoordinaten $s_i \equiv s_i^z$ werden nicht transformiert. Die f individuellen Variablen ξ_i müssen natürlich zur Kompensation der f^k neu eingeführten kollektiven Freiheitsgrade $c_{\lambda\kappa}$ eine ebenso große Zahl kollektiver Bedingungsgleichungen erfüllen.

Vor allem benötigen wir die Abhängigkeit der Deformationsparameter von den Nukleonenorten. Die naheliegende Verallgemeinerung der aus (2) und $\mathbf{X} = A^{-1} \sum \mathbf{x}_i$ folgenden³ Beziehung $c_{1\kappa} = (4\pi/3) R_0^{-1} \sum x_i Y_{1\kappa}(\mathbf{a}_i)$ auf beliebige Multipolmomente ($\lambda \geq 1$) ist offensichtlich (von eventuellen Faktoren abgesehen)

$$c_{\lambda\kappa} = \eta_{\lambda\kappa}(\mathbf{x}), \quad (18)$$

vgl. (12). Daß diese neue Definition der $c_{\lambda\kappa}$ (als Multipolmomente) mit der unter (4) gegebenen (als Entwicklungskoeffizienten von $R - R_0$ nach $Y_{\lambda\kappa}$) verträglich ist, ist für den Fall homogener Massenverteilung nicht schwer zu sehen.

Integriert man nämlich $f_\lambda(x) Y_{\lambda\kappa}(\mathbf{a})$, wo f_λ eine beliebige Funktion der radialen Polarkoordinate x ist, über das ganze Kerninnere⁴, so erhält man mit (3) wegen der Orthonormalitätseigenschaften der Kugelfunktionen den Wert $R_0^2 f_\lambda(R_0) \oint d\mathbf{a}^2 (R - R_0) Y_{\lambda\kappa} - R_0^3 f_\lambda(R_0) c_{\lambda\kappa}$. Unter

¹ Sehr schlecht erfüllt ist dagegen die durch die Analogie mit dem Bandenspektrum nahegelegte bedeutend einschneidendere Bedingung $\omega \ll \Delta\epsilon$, in der $\Delta\epsilon = \vartheta^{-1}$ den mittleren Termabstand bezeichnet. Daß die nichtadiabatischen Quantensprünge sehr selten auftreten, darf also nicht erwartet werden, wird aber anscheinend auch nicht benötigt.

² Durch den HILL-WHEELERSchen Ansatz [8, (5)] wird die kollektive Bewegung doppelt berücksichtigt. Davon abgesehen kann der gemachte Vorschlag, die überzähligen Freiheitsgrade c durch eine Integration über sie loszuwerden, an Hand des leicht durchrechnbaren Beispiels der Translationsbewegung widerlegt werden. Selbst der in [8, 17^a)] vorgeschlagene noch allgemeinere Ansatz führt für ein einfaches Modell (Translation zweier aneinander quasielastisch gebundener Teilchen) nicht zu dem gewünschten Ergebnis.

³ $(Y_{11}, Y_{12}, Y_{10}) = \sqrt{4\pi/3} \mathbf{a}$.

⁴ $d\mathbf{x}^3 = x^2 dx d\mathbf{a}^2$ mit $d\mathbf{a}^2 = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$.

den Annahmen $\varrho = \varrho_0$ (bzw. $= 0$) und $A^{\frac{1}{3}} \gg 1$ ist es erlaubt, die Integration über das Kernvolumen durch eine Summation über die Nukleonen zu ersetzen: $d\mathbf{x}^3 = (4\pi/3)r_0^3$, vgl. (20). Mit der speziellen Wahl $f_\lambda \sim x^\lambda$ erhält man so gerade die Gl. (18) für die Multipolmomente. Es gibt demnach noch unendlich viele andere mit der Entwicklung (1) verträgliche Ausdrücke $c_{\lambda\kappa}(\mathbf{x})$, doch läßt keiner von ihnen darüber hinaus eine Deutung der Koeffizienten als Multipolmomente zu. Damit hängt zusammen¹, daß die Oszillationen des Tröpfchens nach der Mitte hin proportional mit $(x_i/R_0)^{\lambda-1}$ abklingen, vgl. (7), (6a). Das legt bei der Berechnung der $c_{\lambda\kappa}$ aus den \mathbf{x}_i nahe, die inneren Nukleonen um einen von λ entsprechend abhängigen Gewichtungsfaktor schwächer zu berücksichtigen. Auch hier ist Konstanz der Massendichte im Kerninneren vorausgesetzt; Abweichungen hiervon müssen sich auf die Wahl des Gewichtungsfaktors $f_\lambda(x)$ auswirken.

Die betrachtete Koordinatentransformation ist also durch (18) und (11) gegeben. Sie hat natürlich nur so lange Sinn als die $c'_{\lambda\kappa} \ll 1$ bleiben, s. (3). Da die f Variablen $c_{\lambda\kappa}$ jedoch im übrigen frei wählbar sind, müssen die ξ_i ebenso vielen Nebenbedingungen genügen. Es liegt nahe anzunehmen, daß die den $c_{\lambda\kappa}(\mathbf{x})$ genau nachgebildeten Größen $\gamma_{\lambda\kappa}(\xi)$ identisch in den ξ_i verschwinden²:

$$\eta_{\lambda\kappa}(\xi) = 0. \quad (19)$$

Die f^k Nebenbedingungen lassen sich in der Tat auf diese einfache und einleuchtende Form bringen, solange es erlaubt ist, die Mittelung über die Nukleonen durch Integration auszuführen, d.h.

$$\frac{1}{A} \sum_i = \frac{1}{V} \oint d\mathbf{a}^2 \int_0^{R(\mathbf{a})} x^2 dx = \frac{1}{V} \oint d\mathbf{a}^2 \int_0^{R_0} \xi^2 d\xi \quad (20)$$

zu setzen. Voraussetzung dafür ist wieder eine gute räumliche Konstanz der Nukleonendichte im Kerninneren, siehe dazu den auf die Gl. (15) folgenden Text. Wir werden uns im folgenden auf dasjenige Gebiet Ω^* des betrachteten f -dimensionalen Konfigurationsraumes $\Omega = \Omega^k \cdot \Omega^i$ bzw. auf denjenigen Unterraum \mathfrak{H}^* des darüber gebildeten Funktionenraumes $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}^k \times \mathfrak{H}^i$ beschränken, in dem diese Voraussetzungen erfüllt ist. Mit ihrer Hilfe können wir die weiter unten wiederholt benutzte *Orthogonalitätsrelation*

$$\sum_i \frac{\partial \eta_{\lambda\kappa}}{\partial \mathbf{x}_i} \frac{\partial \eta_{\lambda'\kappa'}}{\partial \mathbf{x}_i} = \frac{4\pi}{f} R_0^{-2} \lambda \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\kappa\kappa'} \quad (21)$$

ableiten³. Aus ihr folgt sofort $\gamma_{\lambda\kappa} = c_{\lambda\kappa} - \sum (\xi_i - \mathbf{x}_i) \partial c_{\lambda\kappa} / \partial \mathbf{x}_i = 0$. Wir sehen daher die Identitäten (19) als erfüllt an.

¹ $x^\lambda Y_{\lambda\kappa}(\mathbf{a})$ ist eine räumliche Kugelfunktion.

² $c_{\lambda\kappa} \rightarrow 0$, falls $\mathbf{x}_i \rightarrow \xi_i$ für alle i .

³ Die $\partial \eta_{\lambda\kappa} / \partial \mathbf{x}_i \sim \partial x^\lambda Y_{\lambda\kappa}(\mathbf{a}_i) / \partial \mathbf{x}_i$ sind räumliche Kugelfunktionen.

Daraus denken wir uns nun irgendwelche f^k der f Variablen ξ_i eliminiert und betrachten die f^1 verbleibenden (für die wir zur Unterscheidung ξ_j schreiben) als voneinander unabhängig. Wir verlangen dabei lediglich, daß die Zahl der eliminierten Protonenkoordinaten zur Gesamtzahl f^k in einem angemessenen Verhältnis ($\approx Z:A$) steht. An Stelle der $4A$ ursprünglichen Lagevariablen \mathbf{x}_i und s_i treten somit die ebenso zahlreichen neuen Variablen $c_{\lambda\kappa}$, ξ_j und s_i . Den Nukleonenindex wollen wir stets mit i, i' usw. bezeichnen, wenn alle Koordinaten gemeint sind, dagegen mit j, j' usw., wenn die eliminierten nicht mitgerechnet werden sollen. Wird bei ξ der Index ganz weggelassen, so sind nur die nicht-eliminierten (ξ_j) gemeint. Im letzten Abschnitt werden wir der Symmetrie wegen die Formulierung so abändern, daß doch sämtliche f Nukleonenkoordinaten benutzt werden können. Zunächst soll jedoch die durch (18) und

$$\xi_j = \mathbf{x}_j - \frac{f}{4\pi} R_0^2 \sum_{\lambda\kappa} \frac{1}{\lambda} \eta_{\lambda\kappa}(\mathbf{x}) \frac{\partial \eta_{\lambda\kappa}}{\partial \mathbf{x}_j} \quad (22)$$

mit (12) definierte Koordinatentransformation $\mathbf{x} \rightarrow (c, \xi)$ durchgeführt werden. Ihre Umkehrung $(c, \xi) \rightarrow \mathbf{x}$ ist wegen (5) durch (19) und $\mathbf{x}_i = \xi_i(\xi) + (f/4\pi) R_0^2 \sum_{\lambda\kappa} \lambda^{-1} c_{\lambda\kappa} \partial \eta_{\lambda\kappa} / \partial \mathbf{x}_i$ gegeben, wobei man sich (19) nach den (überzähligen) ξ_i aufgelöst zu denken hat: $\xi_i = \xi_i(\xi)$. Die Freiheitsgradzahlen

$$f = \sum_i \langle \delta_{ii} \rangle = 3A, \quad f^k = \sum_{\lambda\kappa} 1 = A(A+2) \quad \text{und} \quad f^i = \sum_j \langle \delta_{jj} \rangle = f - f^k$$

(vgl. Fußnote 1, S. 557) stehen zueinander (wegen $A \approx A^{\frac{1}{2}} \gg 1$) in der Beziehung

$$f^k \ll f, \quad (23)$$

d.h. die Zahl der Nebenbedingungen ist viel kleiner als die der Variablen. In der Orthogonalitätsrelation kann deshalb in nullter Näherung i durch j ersetzt werden; in erster Näherung nimmt wegen der Ununterscheidbarkeit der Protonen und Neutronen die Orthogonalitätsrelation die Form

$$\sum_j \frac{\partial \eta_{\lambda\kappa}}{\partial \xi_j} \frac{\partial \eta_{\lambda'\kappa'}}{\partial \xi_j} = \frac{4\pi f^1}{f^2} R_0^{-2} \lambda \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\kappa\kappa'} \quad (24)$$

an.

6. Die neuen Impulsvariablen.

Für die Berechnung der neuen HAMILTON-Funktion $H = H(c, \xi, s; p, \pi)$ ist es vor allem wichtig, die alten Impulsoperatoren $\mathbf{p}_i = -i \partial / \partial \mathbf{x}_i$ durch die neuen Variablen $p_{\lambda\kappa} = -i \partial / \partial c_{\lambda\kappa}$ und $\pi_j = -i \partial / \partial \xi_j$ auszudrücken. In erster Näherung in c erhält man

$$\mathbf{p}_i = \sum_{\lambda\kappa} \frac{\partial \eta_{\lambda\kappa}}{\partial \mathbf{x}_i} p_{\lambda\kappa} + \sum_j (\delta_{ij} - \beta_{ij}) \pi_j, \quad (25)$$

wenn zur Abkürzung die (eine symmetrische Matrix bildenden) symmetrischen Tensoren¹

$$\beta_{i' i} = \frac{f}{4\pi} R_0^2 \sum_{\lambda \kappa} \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \eta_{\lambda \kappa}}{\partial \mathbf{x}_i} \cdot \frac{\partial \eta_{\lambda \kappa}}{\partial \mathbf{x}_{i'}} \beta_{i' i} \quad (26)$$

eingeführt werden. Die Matrizen $\epsilon_{i' j}$, $\epsilon \mathbf{x}$ und $\beta_{i' j}$ in (25) sind natürlich als Funktionen der neuen Variablen aufzufassen; wir werden diese Abhängigkeiten jedoch nicht explizit benötigen.

In (25) ist ein Glied $-\sum b_{ij} \boldsymbol{\pi}_j$ mit der Matrix

$$b_{ij} = \frac{f}{4\pi} R_0^2 \sum_{\lambda \kappa} \frac{1}{\lambda} \epsilon_{i' j} \frac{\epsilon}{\epsilon \mathbf{x}_i} \cdot \frac{\epsilon_{i' j} \kappa}{\epsilon \mathbf{x}_i} \left(\frac{\epsilon \cdot \mathbf{s}_j}{\epsilon \mathbf{x}_i} \right)_c \delta_{ij} \quad (27)$$

weggelassen worden, denn es ist proportional zu dem Glied mit δ_{ij} , aber wegen unserer Voraussetzung (5) über die Strömung $\mathfrak{S}(\xi, c)$ sehr viel kleiner als dieses; $\mathfrak{S}_i \equiv \mathfrak{S}(\xi_i, c)$. Dagegen kann, wie wir noch im einzelnen sehen werden, das ganz anders geartete Glied $-\sum \beta_{ij} \boldsymbol{\pi}_j$ unter gewissen Umständen dieselbe Größenordnung annehmen wie das Hauptglied $\sum \delta_{ij} \boldsymbol{\pi}_j$. Der Grund für diesen Größenunterschied zwischen den beiden auf den ersten Blick ähnlich aussehenden Termen liegt darin, daß in β die Orthogonalitätsrelation leicht zum Zuge kommen kann, während b einen *freien* Faktor $\epsilon_{\lambda \kappa}$ enthält, in welchem sich die Oszillationen der Kugelfunktionen $Y_{\lambda \kappa}(\mathbf{a}_i)$ gegenseitig weitgehend kompensieren³: die Summation über i' läuft gesondert von der über i und j .

Wegen der Orthogonalitätsrelation (21) ist β (und damit auch $1 - \beta$) eine Projektionsmatrix:

$$\sum_{i''} \beta_{i' i''} \beta_{i'' j} = \beta_{i' j}. \quad (28)$$

Daraus darf natürlich nicht geschlossen werden, daß der in (25) stehende \mathbf{p}_i -Bestandteil $\sum (\delta_{ij} - \beta_{ij}) \boldsymbol{\pi}_j$ eine Projektion von $\boldsymbol{\pi}_j$ ist, denn es wird ja nicht über alle Komponenten i summiert² (sondern nur über die j); die Koeffizientenmatrix $\delta_{ij} - \beta_{ij}$ ist nicht quadratisch, sondern transformatiert aus dem f -dimensionalen Vektorraum $\mathfrak{P}^1 \subset \mathfrak{P}$ der $\boldsymbol{\pi}_j$ in den

¹ Mit $\delta_{i' i'}$ meinen wir einen symmetrischen Tensor in drei Dimensionen (und zwar 1 oder 0, je nachdem ob $i = i'$ oder $i \neq i'$ ist). Tensoren mit gleichen Nukleonenzindizes sind *stets vor der Summation zu verjüngen*. Zur Unterscheidung behalten wir die Bezeichnung „Tensor“ den *drei* Raumrichtungen (x, y, z) vor; ist dagegen irgendein höherdimensionaler Konfigurationsraum (mit den Indizes i, j oder λ, κ) gemeint, so sagen wir „Matrix“.

² Dafür darf natürlich nicht $\boldsymbol{\pi}_i$ geschrieben werden, denn im Fall einer eliminierten Koordinate kommt statt dessen 0 heraus.

³ Dies entspricht der Tatsache, daß in (22) die Argumente \mathbf{x}_i von $\eta_{\lambda \kappa}$ (und $\partial \eta_{\lambda \kappa} / \partial \mathbf{x}_j$) durch ξ_i ersetzt werden dürfen, nicht aber in (18), denn hier handelt es sich wegen der i -Summation in (12) um empfindliche Differenzeffekte, vgl. (19).

f -dimensionalen Vektorraum $\mathfrak{P} = \mathfrak{P}^k + \mathfrak{P}^i$ der \mathbf{p}_i . Aus der Orthogonalitätsrelation (24) folgt, daß $(f/f^i)\beta^i$ eine Projektionsmatrix ist, d.h. daß

$$\sum_{j''} \beta_{jj''} \beta_{j''j'} = \frac{f^i}{f} \beta_{jj'} \quad (29)$$

ist. Es gibt demnach einen Unterraum $\beta^i \mathfrak{P}^i$ von \mathfrak{P}^i , in dem $\beta \approx 1$ ist (wegen $f^i \approx f$), in Übereinstimmung mit der im Anschluß an (27) aufgestellten Behauptung. Wegen ihrer Symmetrie $\beta = \beta'$ bzw. $\beta^i = \beta^{i'}$ ist es möglich, die beiden quadratischen Matrizen β und β^i durch eine geeignete Drehung u bzw. u^i in dem f - bzw. f^i -dimensionalen reellen

Vektorraum \mathfrak{P} bzw. \mathfrak{P}^i auf Hauptachsen zu transformieren: $u\beta u' =$ Diagonalmatrix mit $u u' = 1 = u' u$ und dasselbe mit Index i . Die in Frage stehenden Projektionen sind demnach orthogonal. Um zu erfahren, wieviel Dimensionen sie haben, bilden wir die Spuren der dazugehörigen Matrizen. Auf Grund der Orthogonalitätsrelation ergibt sich

$$\sum_i \langle \beta_{ii} \rangle = \sum_i \left\langle \frac{f}{f^i} \beta_{jj'} \right\rangle = f^k. \quad (30)$$

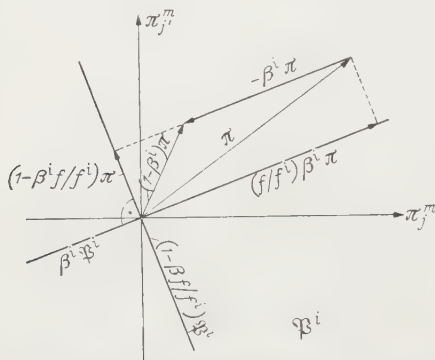


Fig. 4. Der Projektionsoperator $(f/f^i)\beta^i$ im linearen Vektorraum \mathfrak{P}^i der $\pi_j; j, j' = 1, 2, \dots, f^i; m, m' = x, y, z$.

Die Unterräume $\beta \mathfrak{P} < \mathfrak{P}$ bzw. $\beta^i \mathfrak{P}^i < \mathfrak{P}^i$ sind demnach¹ beide f^k -dimensional. Wegen (23) handelt es sich sicher um *echte* Unterräume: $f^k < f$ bzw. $< f^i$. Das bedeutet aber, daß die Matrizen β bzw. β^i singulär sind, d.h. daß sie keine Reziproke besitzen und daß ihre Determinanten verschwinden: $[\beta] = 0$ und $[\beta^i] = 0$. Entsprechendes gilt für die beiden dazu komplementären Projektionen: $[1 - \beta] = 0$ und $[1 - (f/f^i)\beta^i] = 0$. Dagegen ist $(1 - \beta^i) \mathfrak{P}^i = \mathfrak{P}^i$, d.h. die lineare Transformation $1 - \beta^i$ erreicht den *ganzen* Raum \mathfrak{P}^i . Und zwar werden die π_j in f^k untereinander senkrechten Richtungen um einen Faktor $1 - (f^i/f) = f^k/f$ verkürzt, in den darauf orthogonalen Richtungen dagegen unverändert gelassen, s. Fig. 4. Die dazugehörige Determinante² ist offensichtlich $[1 - \beta^i] = (f^k/f) f^k$ und die reziproke Transformation $(1 - \beta^i)^{-1} = 1 + (f/f^k)\beta^i$. Diese Transformationen interessieren uns deshalb, weil sie, wie sogleich zu sehen sein wird, sehr eng mit der metrischen Fundamentalmatrix der neu eingeführten Ortskoordinaten zusammenhängen.

¹ Die Spur ist nämlich drehinvariant, und die Diagonalelemente von orthogonalen Projektionen, die auf Hauptachsen transformiert sind (ihre Eigenwerte also), sind nur der Werte 0 und 1 fähig.

² Sie ist gleichfalls drehinvariant.

Die durch die Festsetzung $ds^2 = \sum d\mathbf{x}_i^2$ für die neuen Koordinaten $c_{\lambda\kappa}$ und ξ_j eingeführte symmetrische Maßmatrix

$$g_{\lambda\kappa, \lambda'\kappa'} = \sum_i \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial c_{\lambda\kappa}} \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial c_{\lambda'\kappa'}}, \quad g_{\lambda\kappa, j} = \sum_i \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial c_{\lambda\kappa}} \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial \xi_j} = g_{j, \lambda\kappa},$$

$$g_{j, j'} = \sum_i \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial \xi_j} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial \xi_{j'}}.$$

können wir, da uns die Funktionen $\mathbf{x}(c, \xi)$ nicht explizit gegeben sind, direkt nicht berechnen. Die dazu reziproke und kontragrediente Matrix

$$g^{j, \lambda\kappa, j'} = \sum_i \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial \xi_j} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial \xi_{j'}}, \quad g^{j, \lambda\kappa, i} = \sum_i \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial \xi_j} \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial c_{\lambda\kappa}} = g^{i, \lambda\kappa, j},$$

$$g^{i, \lambda\kappa, i'} = \sum_i \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial c_{\lambda\kappa}} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial c_{\lambda'\kappa'}}.$$

dagegen können wir angeben:

$$g^{\lambda\kappa, \lambda'\kappa'} = \frac{4\pi}{f} R_0^{-2} \lambda \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\kappa\kappa'}, \quad g^{\lambda\kappa, j} = 0 \quad \text{und} \quad g^{jj'} = \delta_{jj'} - \beta_{jj'}. \quad (31)$$

Die beiden ersten Formeln folgen unmittelbar aus der Orthogonalitätseigenschaft von $\partial \eta_{\lambda\kappa} / \partial \mathbf{x}_i$ und die dritte aus der Projektionseigenschaft (28) von β (oder $1 - \beta$), da ja $\partial \cdot \xi_j / \partial \mathbf{x}_i$ die in (25) eingeführte Matrix $\delta_{ij} - \beta_{ij}$ ist. Die Tatsache, daß sich in $g^{\lambda\kappa, i} = \sum (\partial c_{\lambda\kappa} / \partial \mathbf{x}_i) (\delta_{ij} - \beta_{ij})$ die beiden Summanden gerade gegenseitig kompensieren, beweist übrigens die (nicht für alle Fälle) behauptete größenordnungsmäßige Gleichheit dieser beiden Matrizen besonders schlagend. Das Verschwinden der beiden gemischten Untermatrizen der Matrix (31) zeigt an, daß die erhoffte Trennung der kollektiven Freiheitsgrade von den individuellen geglückt ist. Mit der im letzten Absatz geleisteten Vorarbeit können wir nun leicht zu der dazu reziproken kovarianten Maßmatrix $g = g^k \cdot g^i$ und ihrer Determinante

$$[g] = [g^k] [g^i] \quad \text{mit} \quad [g^k] = [g_{\lambda\kappa, \lambda'\kappa'}] \quad \text{und} \quad [g^i] = [g_{jj'}] \quad (32)$$

zurückkehren:

$$g_{\lambda\kappa, \lambda'\kappa'} = \frac{f}{4\pi} R_0^2 \frac{1}{\lambda} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\kappa\kappa'}, \quad g_{\lambda\kappa, j} = 0 \quad \text{und} \quad g_{jj'} = \delta_{jj'} + \frac{f}{f_k} \beta_{jj'} \quad (33)$$

und

$$[g^k] = (f R_0^2 / 4\pi)^{f_k} \prod_{\lambda\kappa} \lambda^{-1}, \quad [g^i] = (f/f_k)^{f_k}. \quad (34)$$

Damit beherrschen wir die HILBERT-Raummetrik $(\Phi, \Psi) = \sum \int d\mathbf{x}^i \Phi^* \Psi$ auch in den neuen Koordinaten, denn es ist bekanntlich $d\mathbf{x}^i = (g^{-\frac{1}{2}} d c^{f_k} d \xi^i)$; \sum bedeutet hier Summation über alle Spinkoordinaten. Die k-Metrik ist im betrachteten Konfigurationsgebiet $\Omega^* \subset \Omega$ in der vorliegenden Näherung cartesisch (mit $ds \sim \lambda^{-\frac{1}{2}}$); die Matrix g^i dagegen hängt von c

und ξ ab, und zwar sogar auf nichteuklidische Weise, denn die durch $c_{\lambda\kappa} = \text{const}$ definierten Hyperflächen λ -ter Ordnung sind sicher nur zum Teil eben abwickelbar. Der Volumenmaßfaktor $[g^1]$ ist aber wieder eine Konstante, solange nur der Aufpunkt (c, ξ) in Gebiet Ω^* annähernd konstanter Nukleonendichte bleibt. Die Konstanz von $[g]$ hat erfreulicherweise eine wesentliche Vereinfachung des nun zu berechnenden f -dimensionalen LAPLACE-Operators zur Folge.

7. Die Aufspaltung der kinetischen Energie.

Die kinetische Energie $\mathcal{T} = \sum \mathbf{p}^2/2m$ nimmt, wenn man (25) einsetzt und einige Vereinfachungen vornimmt¹, in erster Näherung (in c und f^k/f) die Form

$$\mathcal{T} = \sum_{\lambda\kappa} \frac{1}{2m_\lambda} p_{\lambda\kappa}^2 + \frac{1}{2m} \sum_j \sum_{j'} \alpha_j (\delta_{jj'} - \beta_{jj'}) \alpha_{j'} \quad (35)$$

an. Zu demselben Resultat gelangt man, wenn man den von SCHRÖDINGER [19] aus seinem Variationsprinzip abgeleiteten Ausdruck für den LAPLACESchen Operator² benutzt und die berechneten, in (32) und (34) angegebenen Werte für die „Maßmatrix“ einsetzt. An diesem Ergebnis ist folgendes bemerkenswert: 1. Gemischte Glieder $\sim p_{\lambda\kappa} \alpha_j$ treten nicht auf, d.h. die kollektive Bewegung ist in dem neuen Koordinatensystem von der individuellen separiert, mindestens in bezug auf die kinetische Energie. 2. Da die gemischten Glieder $\sim p_{\lambda\kappa} p_{\lambda'\kappa'}$ gleichfalls nicht auftreten, lassen sich die Variablen $c_{\lambda\kappa}$ auch untereinander separieren. 3. Der Faktor von $p_{\lambda\kappa}^2$ hat genau den erwarteten Wert $1/2m_\lambda$ mit dem in (9) definierten m_λ , und Glieder erster Ordnung in $p_{\lambda\kappa}$ treten nicht auf. Wir haben damit für die nach (8) zu vermutende quantisierte Hydrodynamik des Atomkerns eine konsequente Herleitung gewonnen. 4. Die Variablen ξ_j lassen sich offenbar nicht vollständig separieren. Das liegt natürlich an den Nebenbedingungen (19) in Verbindung mit der Ununterscheidbarkeit der Nukleonen. 5. Die Separation der kollektiven Freiheitsgrade dagegen wird durch das PAULI-Prinzip nicht beeinträchtigt, denn die $c_{\lambda\kappa}(\mathbf{x})$ sind gegen Nukleonenvertauschungen invariant. Die Antimetrie von $\Psi(c, \xi, s)$ betrifft lediglich die Variablen ξ und s ; in bezug auf die c -Abhängigkeit dagegen besteht keinerlei Symmetrieforderung: die Multipolmomente (λ, κ) sind sehr wohl unterscheidbar und genügen daher der MAXWELL-BOLTZMANNschen Statistik³.

¹ Mit Hilfe der Projektionseigenschaft von β oder $1 - \beta$, der Orthogonalität der $\partial c_{\lambda\kappa} / \partial x_i$ und ihrer Quellenfreiheit $\partial^2 c_{\lambda\kappa} / \partial x_j \partial \xi_j = 0$, die in der vorliegenden Näherung damit identisch ist, daß die $\eta_{\lambda\kappa}(\mathbf{x})$ räumliche Kugelfunktionen sind.

² In beliebigen krummlinigen Koordinaten $q_k = q_k(\mathbf{x})$ mit $ds^2 = \sum g_{kk'} dq_k dq_{k'}$ und $\sum g^{kk'} g_{kk'} = \delta_{kk'}$ ist danach $\sum \partial^2 / \partial x_i^2 = \sum [\sum g_{kk'}]^{-1/2} (\partial / \partial q_k) [g_{kk'}]^{1/2} g^{kk'} (\partial / \partial q_{k'})$.

³ Da die Energieteile dieser „Teilsysteme“ annähernd äquidistant liegen, kann man sich den Oszillationszustand auch aus einer ganz anderen Art von „Teil-

Nun bleibt nur noch zu begründen, daß die aufgezeigte kinematische Möglichkeit den zugrundegelegten Kräften zufolge dynamisch realisiert ist. Denn welche der vielen verschiedenen kinematisch möglichen (kinetischen und potentiellen) Freiheitsgrade ein System wirklich hat, hängt von seinen Kraftverhältnissen ab. Daß die \mathbf{x}_i nicht die „wirklichen Freiheitsgrade“ des betrachteten Kernmodells darstellen können, ist klar, denn dann müßte sich auch die potentielle Energie (wie es bei der kinetischen der Fall ist) in lauter Einzelnukleonenterme aufspalten lassen. Die neuen Variablen $c_{\lambda\kappa}$ und $\tilde{\mathbf{s}}_i$ dagegen lassen sich nach (14), (15), (10) und (13) in erster Näherung auch in bezug auf die potentielle Energie vollständig separieren. Multipolmomente mit $\lambda > A \approx A^{\frac{1}{3}}$ einzuführen hat also keinen Zweck, weil die dazugehörigen rücktreibenden Kräfte fehlen¹.

Der HAMILTON-Operator ist nun natürlich zeitunabhängig, und daher kann in der SCHRÖDINGER-Gleichung die Zeitabhängigkeit absepariert werden. Die allgemeine Wellenfunktion $\Psi(c, \tilde{\mathbf{s}}, s; t)$ ist eine auf 1 normierte Überlagerung $\sum a_p \Psi_p(c, \tilde{\mathbf{s}}, s; t)$ von stationären Wellen $\Psi_p = \Phi_p(c, \tilde{\mathbf{s}}, s) \exp(-i t E_p)$, die bei einer Vertauschung zweier Protonen oder zweier Neutronen ihr Vorzeichen wechseln und für welche $H \Phi_p = E_p \Phi_p$ und² $(\Phi_p, \Phi_{p'}) = \delta_{pp'}$ gilt. Da die HAMILTON-Funktion, wie wir nun wissen, die einfache Form $H = [\mathcal{T}^k(p) + \mathcal{U}^k(c')] + [\mathcal{T}^i(c, \tilde{\mathbf{s}}, \boldsymbol{\pi}) + \mathcal{U}^i(\tilde{\mathbf{s}}, \boldsymbol{\pi}, \mathbf{s})] + \mathcal{U}^w$ hat (mit $\mathcal{U}^w \ll \mathcal{U}^k + \mathcal{U}^i$), kann dieses Eigenwertproblem dem BORN-OPPENHEIMERSchen Theorem [21] der Molekülphysik entsprechend leicht separiert werden. Daß die individuelle kinetische Energie \mathcal{T}^i mittels der Matrix $\langle j', c' | \tilde{\mathbf{s}}_j | j, c \rangle$ von c' abhängt, stellt kein Hindernis dar, denn man kann eine Variation der Konstanten

chen“, den sog. Kapillarquanten, zusammengesetzt denken (in Analogie zu den Licht- bzw. Schallquanten). Da die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren offenbar Minus-Vertauschungsrelationen genügen müssen und da die Besetzungszahlen in einem weiten Bereich frei wählbar sind (insbesondere auch > 1), genügen die (natürlich ununterschiedbaren) Kapillarquanten der BOSE-EINSTEIN-Statistik mit unbestimmter Gesamtteilchenzahl.

¹ Die von uns benutzte Abschneidevorschrift stellt, ähnlich wie in der DEBYE'schen Theorie der spezifischen Wärme des Festkörpers, nur eine erste Näherung dar; die genaueren Verhältnisse sind noch unbekannt. — Unberücksichtigt gelassen sind weitere Freiheitsgrade, die der Kern noch haben kann, vor allem die von STEINWEDEL und JENSEN [20] untersuchten „Dipolschwingungen“ des Protonengases gegen das Neutronengas. Sie lassen sich wahrscheinlich ähnlich einordnen wie die hier behandelten kapillaren Oberflächenwellen. Ob es bei solch unausgeprägten Bewegungen, wie es die „Kompressionswellen“ sein müssen, noch einen Sinn hat, von Freiheitsgraden zu reden, erscheint sehr fraglich. Die Schwingungsfrequenz ist hier nämlich groß gegen die Bahnfrequenz der Einzelnukleonen, so daß sich wirklich kollektive Bewegungen nicht bilden können.

² Zur formalen Vermeidung eines Kontinuums bei der Translation (2) denken wir uns ein sehr großes Normierungsvolumen eingeführt.

vornehmen. Wir denken uns also die Gesamtheit der durch

$$\left[\frac{-1}{2m} \sum_j \sum_{j'} \frac{\partial}{\partial \xi_j} (\delta_{jj'} - \beta_{jj'}) \frac{\partial}{\partial \xi_{j'}} + \mathcal{U}^i \right] \Phi_{\mathbf{N}}^i = E_{\mathbf{N}}^i \Phi_{\mathbf{N}}^i \quad (36)$$

und $(\Phi_{\mathbf{N}}^i, \Phi_{\mathbf{N}'}^i) = \delta_{\mathbf{N}\mathbf{N}'}$ definierten antimetrischen Eigenfunktionen $\Phi_{\mathbf{N}}^i(\xi, s; c')$ der individuellen Bewegung berechnet und machen damit den Ansatz

$$\Phi_{\mathbf{P}} = \sum_{\mathbf{N}} \Phi_{\mathbf{N}, \mathbf{P}}^k(c) \Phi_{\mathbf{N}}^i(\xi, s; c'). \quad (37)$$

Die „variieren Konstanten“ $\Phi_{\mathbf{N}, \mathbf{P}}^k(c)$ bestimmt man nun ähnlich wie in der DIRACschen Störungsrechnung, nur treten an die Stelle der Zeit t die f^k Lagevariablen c . Zu lösen ist folgendes unendliche System partieller Differentialgleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\mathbf{N}} \left[\sum_{\lambda \kappa} \frac{1}{2m_{\lambda}} \left(\delta_{\mathbf{N}\mathbf{N}'} \frac{-\partial^2}{\partial c_{\lambda \kappa}^2} + 2A_{\mathbf{N}\mathbf{N}'}^{\lambda \kappa} \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial c_{\lambda \kappa}} \right) + \right. \\ \left. + B_{\mathbf{N}\mathbf{N}'} + (\mathcal{U}^k + E_{\mathbf{N}}^i) \delta_{\mathbf{N}\mathbf{N}'} \right] \Phi_{\mathbf{N}, \mathbf{P}}^k = E_{\mathbf{P}} \Phi_{\mathbf{N}, \mathbf{P}}^k \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

mit der Normierung $\sum (\Phi_{\mathbf{N}, \mathbf{P}}^k, \Phi_{\mathbf{N}', \mathbf{P}'}^k) = \delta_{\mathbf{P}\mathbf{P}'}$. Es stellt eine Art SCHRÖDINGER-Gleichung für die kollektive Bewegung dar. Hierin sind $A^{\lambda \kappa}(c')$ und $B(c')$ die durch

$$\left. \begin{aligned} A_{\mathbf{N}\mathbf{N}'}^{\lambda \kappa} &= \left(\Phi_{\mathbf{N}}^i, \frac{1}{i} \frac{\partial \Phi_{\mathbf{N}'}^i}{\partial c_{\lambda \kappa}} \right) = A_{\mathbf{N}\mathbf{N}'}^{\lambda \kappa *} \\ \text{und} \\ B_{\mathbf{N}\mathbf{N}'} &= \sum_{\lambda \kappa} \left(\Phi_{\mathbf{N}}^i, \frac{-\partial^2 \Phi_{\mathbf{N}'}^i}{\partial c_{\lambda \kappa}^2} \right) = B_{\mathbf{N}\mathbf{N}'}^* \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

definierten¹ Matrizen. Die Hermitizität von $A^{\lambda \kappa}$ folgt aus der Orthogonalität der $\Phi_{\mathbf{N}}^i(c)$ und die von B aus der Hermitizität des Gesamtoperators H in Verbindung mit der der übrigen in (38) stehenden Differentialoperatoren und Matrizen. Vernachlässigt man diese Störglieder, so werden in (38) für jedes \mathbf{P} alle Summanden zu Null bis auf jeweils einen einzigen (mit einem bestimmten $\mathbf{N} = \mathbf{N}_0$, so daß die Termnummer \mathbf{P} durch \mathbf{N}_0 und einen weiteren Unterscheidungsindex \mathbf{M} charakterisiert werden kann). Das Gleichungssystem (38) zerfällt dann also in einfache Differentialgleichungen

$$\left(\sum_{\lambda \kappa} \frac{1}{2m_{\lambda}} \frac{-\partial^2}{\partial c_{\lambda \kappa}^2} + \mathcal{U}^k + E_{\mathbf{N}}^i \right) \Phi_{\mathbf{N}\mathbf{M}}^k = E_{\mathbf{N}\mathbf{M}} \Phi_{\mathbf{N}\mathbf{M}}^k \quad (40)$$

mit $(\Phi_{\mathbf{N}\mathbf{M}}^k, \Phi_{\mathbf{N}'\mathbf{M}'}^k) = \delta_{\mathbf{N}\mathbf{N}'} \delta_{\mathbf{M}\mathbf{M}'}$ und $\mathbf{P} \leftrightarrow (\mathbf{N}, \mathbf{M})$ (statt \mathbf{N}_0 schreiben wir wieder \mathbf{N}). Das ist die sog. *adiabatische Näherung*, die um so günstiger ist, je besser die Bedingung (17) erfüllt ist. Die Vernachlässigung der

¹ Die Bildung des inneren Produktes erstreckt sich hierbei natürlich nur auf die Variablen ξ_j und s_i , nicht aber auf die Parameter $c_{\lambda \kappa}$.

Kopplung $A + B$ wird sich jedoch in der ersten Näherung wohl kaum rechtfertigen lassen, d. h. die Gl. (40) stellen voraussichtlich nur eine nullte Ausgangsnäherung für das Gleichungssystem (38) dar. In erster Näherung bereits werden durch die Störung $A + B$ Übergänge zwischen den verschiedenen Termflächen $N \leftrightarrow (\nu_1, \dots, \nu_A)_{c'}$ sowie zwischen den verschiedenen Schwingungszuständen $M \leftrightarrow (\mu_{10}, \dots, \mu_{A,2,1})$ induziert; weder die Termnummer N noch die Konstellation M ist eine gute Quantenzahl. Die Ursache dieser (den sog. strahlungslosen Übergängen der Molekülphysik analogen) „nichtadiabatischen Quantensprünge“ ist offenbar die Abhängigkeit des Ausdrucks für die kinetische Energie T^i von den Variablen c' , während das Potential U^i in unserem Modell von c nicht abhängt¹. In der Molekülphysik liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt: das auf die Elektronen wirkende Potential hängt von den Lagen der Atomkerne entscheidend ab, der Ausdruck für ihre kinetische Energie dagegen natürlich nicht. Demgegenüber ist also zu beachten, daß im Rahmen des Gaströpfchenmodells der wesentliche Teil der von BOHR, REIFMAN und MOTTELSON [5], [6], [7] diskutierten Kopplung zwischen den Nukleonen und Kapillarquanten *kinetischer* Natur² ist. Das betrifft auch die im 4. Abschnitt erwähnten (bei einer langsamen Deformation des Kerns auftretenden) „adiabatischen Quantensprünge“ zwischen verschiedenen Einzelnukleonentermen ν_i , s. (16); d. h. wir wissen nun, daß ihre Hauptursache die Abhängigkeit der kinetischen Nukleonenenergie von der Kerngestalt ist. Beim Einschalten der Störung U^w wird qualitativ nichts geändert, denn daß die Termnummer P aufhört, eine gute Quantenzahl zu sein, ist unerheblich.

Die unter dem Namen „slippage“ von HILL und WHEELER [8] eingeführten strahlungslosen Übergänge im Kern ($N \rightarrow N'$ und $M \rightarrow M'$) sind die Elementarakte der nuklearen Zähigkeit. Bei hoher Anregung sorgen sie dafür, daß sich die Anregungsenergie nach einiger Zeit über die verschiedenen Freiheitsgrade der Einzelnukleonen und der Oszillationen statistisch verteilt. Der dazu führende primäre Anregungsprozeß (Photoabsorption, Einfang eines energiereichen Partikels usw.) kann sich im wesentlichen nur auf einen Einnukleonenzustand

¹ Die Translation kann natürlich (c_{1N} -Unabhängigkeit von $A^{1/2}$, B und E_i , die aus der von $T^i + U^i$ folgt) streng absepariert werden: $\Phi_P \sim \exp(i \mathbf{K} \mathbf{X})$, vgl. (2) und die Fußnote 2 auf S. 561.

² Diese Auffassung steht in Übereinstimmung mit HILL und WHEELER [8], insbesondere auch mit der dort gegebenen kinematischen Deutung dieser Wechselwirkung als DOPPLER-Effekt. Ebenso wenig besteht ein Widerspruch mit der von BOHR, MOTTELSON und REIFMAN [5], [6], [7] benutzten Approximation: das dort benutzte Wechselwirkungsglied zwischen dem FERMI-Gas und der Oberfläche ist ein Näherungsausdruck für die durch eine Deformation der Kernwand bedingte Änderung der kinetischen Nukleonenenergie und hat nur scheinbar (wegen der Störungsrechnung) den Charakter einer potentiellen Energie.

auswirken; insbesondere wird sich währenddessen der sehr viel trägere Deformationszustand des Kerns (dem FRANCK-CONDON-Prinzip der Molekülphysik entsprechend) kaum ändern. Quantenmechanisch ist der sich anschließende irreversible Prozeß folgendermaßen zu beschreiben: die wirklichen stationären Zustände Ψ_p des Kerns sind wegen der strahlungslosen Übergänge nicht die $\Psi_{NM} = \Phi_{NM} \exp(-iE_{NM})$, sondern Linearkombinationen dieser Größen mit (in erster Näherung) ungefähr gleichen E_{NM} , aber sehr verschiedenen N und M . Der unmittelbar nach der Anregung vorliegende Mikrozustand des Kerns ist eine Wellenfunktion $\Psi(t_0)$ mit nahezu scharfen N und M , d.h. ein Wellenpaket $\sum \Psi_p(t_0)$, das nun vermittels der genannten adiabatischen Übergänge auseinanderfließen muß, so daß nach und nach auch die anderen Freiheitsgrade angeregt werden. Nach einiger Zeit wird z. B. die Wahrscheinlichkeit für Kernspaltung einen merklichen Betrag annehmen können. Es gibt meist eine ganze Reihe miteinander konkurrierender „antiirreversibler“ Schwankungsprozesse, durch die der Kern seine Anregungsenergie wieder loswerden kann. Diese Vorstellung von den Kernreaktionen unterscheidet sich von der älteren BOHRschen nur in dem einen Punkte, daß die direkte Wechselwirkung der Nukleonen untereinander nicht als wesentlich angesehen wird; an ihre Stelle tritt die kinetische Kopplung der Nukleonen mit der „Oberfläche“ und die durch sie vermittelte Wechselwirkung dieser Teilchen untereinander. Die durch die Schärfe der Absorptionsresonanzen langsamer Nukleonen bewiesene große Langlebigkeit der metastabilen Zustände des Kerns kann damit sicher ebenso gut erklärt werden. REIFMAN [6] hat für den Fall des Photoeffektes gezeigt, daß man auch quantitativ zu gleichen Resultaten kommt.

8. Die kollektiven Nebenbedingungen.

Durch die Abspaltung der kollektiven Freiheitsgrade wird die Separation der inneren Gasbewegung in individuelle Nukleonenbahnen bis zu einem gewissen Grade verwischt. Das folgt bereits daraus, daß das System nicht mehr als $f=3A$ Freiheitsgrade haben kann. In unserem Formalismus drückt sich das darin aus, daß die f Lagevariablen ξ_i , mit denen die „innere Bewegung“ beschrieben wird, die f^k Nebenbedingungen (19) erfüllen müssen. Dem entspricht es, daß die Anzahl der in der Gl. (36) wirklich benutzten ξ nicht f , sondern $f^i = f - f^k$ ist. Folglich kann die Eigenfunktion $\Phi_N^i(\xi, s; c')$ nicht einfach in f individuelle Funktionen φ_i zerfallen. *Die Abspaltung der kollektiven Freiheitsgrade ist im Kern (anders als in der Molekülhülle) notwendig verbunden mit der Einführung kollektiver Nebenbedingungen für die individuellen Nukleonenbahnen.* Dies ist vor allem dann zu beachten, wenn es auf die zwischen den Nukleonen bestehenden *Korrelationen* ankommt, wie z. B.

in der Theorie der γ -Übergänge. Im Zusammenhang damit steht die Schwierigkeit, daß ein Teil der an die SCHRÖDINGER-Funktionen $\Phi_N(\xi, s)$ zu stellenden Antimetrieforderungen mathematisch sehr kompliziert ist, denn man benötigt dazu die Kenntnis der Funktionen $\xi_i(\xi)$, die man sich aber zum Teil nur durch wirkliche Auflösung der Nebenbedingungen (19), (12) nach den nicht benutzten ξ_i verschaffen kann.

Die im 4. Abschnitt besprochenen Einteilchenbahnen $\varphi_\nu(\xi; c)$ (und mit ihnen auch die abgeschlossenen Schalen) werden durch die kollektiven Bewegungsmöglichkeiten natürlich nicht völlig irreal. Ersetzt man in einem aus ihnen gebildeten SLATER-Determinanten-Produkt $\hat{\Phi}_N^i(\mathbf{x}; c)$ die Nukleonenorte \mathbf{x}_i gemäß (11) durch die dazugehörigen Ruheorte ξ_i (die c sind fest vorgegeben) und eliminiert mit Hilfe der Nebenbedingungen (19) die überzähligen, so erhält man ohne Zweifel eine instruktive nullte Näherung für das Eigenwertproblem (36); die Antimetriebedingungen sind automatisch erfüllt. Um das Schalenmodell mit der Existenz kollektiver Freiheitsgrade wenigstens näherungsweise verträglich zu machen, hat man also die wirklichen Orte \mathbf{x}_i der Nukleonen durch ihre „Ruheorte“ ξ_i (bezüglich der kollektiven Bewegung) zu ersetzen, und man hat den Korrelationen Rechnung zu tragen, die (wegen der Vorgabe der c -Parameter) zwischen den Nukleonen bestehen müssen. Die letzte Forderung besagt, daß man sich auf diejenigen Funktionswerte $\hat{\Phi}_N^i$ beschränken muß, für die die f^k Nebenbedingungen $\eta_{\lambda\kappa}(\mathbf{x}) = c_{\lambda\kappa}$ erfüllt sind, s. (18), d.h. man muß aus dem f -dimensionalen Konfigurationsraum \mathfrak{R} eine f^1 -dimensionale Hyperfläche $\mathfrak{R}^1(c)$ herausausschneiden. Eine derart „äußerliche“ und grobe Methode zur Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung (36) kann natürlich nur zu einer ersten Orientierung ausreichen. Es war ein Irrtum, wenn wir im 4. Abschnitt meinten, die kinetische Energie T^i der inneren Bewegung aus \mathcal{T} durch bloßes Konstantsetzen der kollektiven Variablen c erhalten zu können. Der wirkliche HAMILTON-Operator $H^i = T^i + \mathcal{U}^i$ hat eine andere Struktur als der in allen f Dimensionen wirkende Operator $\mathcal{T}_{c=\text{const}} + \mathcal{U}^i$ des 4. Abschnittes. Der Unterschied besteht zwar im wesentlichen nur in der Verschiedenheit der Definitionsbereiche (\mathfrak{R}^1 bzw. \mathfrak{R}), doch stimmen diese nicht einmal in der Dimensionszahl überein. Dabei nimmt wegen der notwendig gewordenen Koordinatenelimination das Eigenwertproblem der inneren Bewegung eine komplizierte und unsymmetrische Form an.

Es besteht demnach (vor allem in Hinblick auf thermodynamische Fragen) der verständliche Wunsch, diese Elimination zu umgehen, damit die im Operator $H^i(c)$ und seinen Eigenfunktionen steckenden Symmetrien auch äußerlich in Erscheinung treten. Wir erzwingen daher die Beschränkung auf die Hyperfläche $\mathfrak{R}^1(c)$ durch Einführung eines

δ -artigen Potentials \overline{U}^k . Der einfachen Form der „Maßmatrix“ (33) wegen ist die Durchführbarkeit gesichert: das Verschwinden der gemischten Matrix $g_{\lambda\kappa,j}$ und die Unabhängigkeit der abgespaltenen Matrix $g_{\lambda\kappa,\lambda'\kappa'}$ von den Restvariablen ξ_j ist nach SOMMERFELD [22] hinreichend. Den „Zwangskräften“ schreiben wir selbstverständlich keinerlei physikalische Realität zu. Sie wirken nicht im wirklichen Konfigurationsraum \mathfrak{R} , sondern in dem eigens für sie erfundenen „mathematischen Konfigurationsraum“ \mathfrak{M} , der dieselbe (f -dimensionale euklidische) Struktur hat wie \mathfrak{M} und in dem auch die (f -dimensionalen nichteuklidischen) Unterräume $\mathfrak{M}^1(c) \subset \mathfrak{M}^1(c)$ in genau gleicher Weise eingebettet sind. Der einzige mathematische „Unterschied“ zu \mathfrak{R} besteht darin, daß wir die kollektiven Variablen nicht $c_{\lambda\kappa}$ sondern $\bar{c}_{\lambda\kappa}$ nennen. Die $c_{\lambda\kappa}$ waren die wirklichen mechanischen Multipolmomente des Kerns (deren Bewegungszustand nun absepariert ist), die $\bar{c}_{\lambda\kappa}$ dagegen sind fiktive Größen, die wir nur deshalb einführen, weil wir die nicht-euklidische und unsymmetrische Metrik (33c) der Variablen ξ_j umgehen möchten. An die Stelle der wirklichen Ortskoordinaten \mathbf{x}_i treten demnach in \mathfrak{M} Variable $\bar{\mathbf{x}}_i$, von denen jede teilweise ($\bar{c}_{\lambda\kappa}$) rein mathematischer Natur ist, anderenteils aber $(\bar{\xi}_j, \bar{\xi}_i)$ auch eine physikalische Bedeutung hat. Der Zusammenhang zwischen diesen Variablen ist dem in \mathfrak{R} genau nachgebildet, d. h. die Transformation $\bar{\mathbf{x}} \rightarrow (\bar{c}, \bar{\xi})$ ist durch $\bar{c}_{\lambda\kappa} = \eta_{\lambda\kappa}(\bar{\mathbf{x}})$ und $\bar{\xi}_j = \bar{\mathbf{x}}_j - (f/4\pi) R_0^2 \sum \lambda^{-1} \eta_{\lambda\kappa}(\bar{\mathbf{x}}) \epsilon_{\lambda\kappa} / \epsilon \bar{\mathbf{x}}_j$ gegeben und ihre Umkehrung $(\bar{c}, \bar{\xi}) \rightarrow \bar{\mathbf{x}}$ durch (19) und $\bar{\mathbf{x}}_i = \bar{\xi}_i(\bar{\xi}) + (f/4\pi) R_0^2 \sum \lambda^{-1} c_{\lambda\kappa} \partial \eta_{\lambda\kappa} / \partial \bar{\xi}_i$. Das Zwangspotential $\overline{U}^k(\bar{\mathbf{x}}; c)$ muß nun so eingerichtet werden, daß es aus diesem Raum \mathfrak{M} gerade die jeweiligen Hyperflächen $\mathfrak{M}^1(c)$ bzw. $\bar{c} = c$ herauschneidet. Dafür scheint sich zunächst $\overline{U}^k = -\alpha^2 \delta^k(\bar{c} - c)$ anzubieten. Doch würde des Tunneleffektes wegen die *Wellenfunktion* durch solch ein Potential keineswegs auf die Fläche $\bar{c} = c$ beschränkt werden, sondern (für endliches α) weit in die irrealen Umgebung $\bar{c} \neq c$ hineinreichen. Dort muß also $\overline{U}^k = +\infty$ gesetzt werden. Die einfachste Möglichkeit ist ein beliebig schmales Kastenpotential mit unendlich hohen Wänden: $\overline{U}^k = \sum (1/2 m_\lambda) \gamma(\bar{c}_{\lambda\kappa} - c_{\lambda\kappa})$ mit $\gamma(c) = -(\pi/2\epsilon)^2$ für $|c| < \epsilon$ und $= +\infty$ für $|c| > \epsilon$. Die Normierung ist so gewählt, daß die Energie der Grundschiwingung verschwindet. Die dimensionslose Zahl ϵ können wir uns beliebig klein gemacht denken. Es genügt, wenn sie so klein ist, daß die Energie der ersten angeregten Schwingung sehr viel größer wird als alle in Frage kommenden Energien: $\epsilon \ll 1/R_0 M$. Dadurch ist dafür gesorgt, daß die Krümmung von \mathfrak{M}^1 außer acht gelassen werden kann, und daß stets die Grundschiwingung $\overline{\Phi}_0^k = [g^k]^{-1} \prod \epsilon^{-1/2} \cos[(\pi/2\epsilon) \times (\bar{c}_{\lambda\kappa} - c_{\lambda\kappa})]$ vorliegt. Folglich ist in $\overline{\Phi}(\bar{c}, \bar{\xi}, s; c) = \overline{\Phi}^k(\bar{c}; c) \cdot \Phi^1(\bar{\xi}, s; c')$ mit Sicherheit $\bar{E} = E^1$. Mit Hilfe der eingeführten potentiellen Energie \overline{U}^k können wir demnach den \bar{c} -Anteil \overline{T}^k der kinetischen Energie $\overline{T} = \sum \bar{p}_i^2$

(mit $\bar{p}_i = -i\hbar \nabla_i$) kompensieren, und es verbleibt die gewünschte kinetische Energie \mathcal{T}^i der Nukleonenbahnen ($\bar{\mathcal{T}} + \bar{\mathcal{U}}^k = \bar{\mathcal{T}}^i$). Das bedeutet aber, daß wir das vorliegende Eigenwertproblem (36) auf folgende symmetrische und übersichtliche Form bringen können:

$$\left(-\frac{1}{2m} \sum_i \bar{p}_i^2 + \bar{\mathcal{U}}^k + \mathcal{U}^i \right) \bar{\Phi}_N = E_N^i \bar{\Phi}_N \quad (41)$$

mit $(\bar{\Phi}_N, \bar{\Phi}_{N'}) = \delta_{NN'}$ und $\bar{\Phi}_N(\bar{x}_i, s_i; \bar{c}) = (-1)^P \bar{\Phi}_N(\bar{x}_{Pi}, s_{Pi}; \bar{c})$, wo P natürlich nur die Protonen unter sich und die Neutronen unter sich vertauschen darf, sowie

$$\Phi_N^i(\bar{\mathfrak{s}}, s; c') = (\epsilon^2 f R_0^2 / 4\pi \bar{\lambda})^{1/4} \bar{\Phi}_N(c, \bar{\mathfrak{s}}, s; c), \quad (42)$$

vgl. (34a); $\bar{\lambda}$ ist das geometrische λ -Mittel ($\bar{\lambda}^{1/k} = \prod \lambda$). Die gesamte c -Abhängigkeit des Energieoperators $\bar{H} = H^i$ steckt im Zwangspotential $\bar{\mathcal{U}}^k$, d.h. in der Metrik der Hyperfläche $\mathfrak{H}^i(c)$, auf welcher die kinetische Energie $\mathcal{T}^i(c')$ definiert ist. Die Metrik des HILBERT-Raumes $\bar{\mathfrak{H}} = \bar{\mathfrak{H}}^k \times \mathfrak{H}^i$ ist natürlich mit der des Raumes $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}^k \times \mathfrak{H}^i$ identisch. Eine übersichtliche Form für die \mathfrak{H}^i -Metrik ist $(\Phi^i, \Psi^i) = \epsilon^{1/k} \sum \int d\bar{x}' \delta^{1/k} \times (\eta - c) \bar{\Phi}^* \bar{\Psi} = [g^k]^{-1/2} \sum \int d\bar{x}' \delta^{1/k} (\eta - c) \Phi^* \Psi / \Phi^k \Psi^k$, letzteres im Falle der adiabatischen Näherung. Diese formal anmutende Wiederherstellung der Einfachheit und Symmetrie unserer Gleichungen ist insofern von Bedeutung, als sie den Vergleich der wirklichen Eigenfunktionen mit den (der statistischen Behandlung besonders leicht zugänglichen) SLATER-Determinanten wesentlich erleichtert.

Es erhebt sich nun vor allem die Frage, welchen Einfluß die Nebenbedingungen auf die spezifische Wärme des FERMI-Gases haben. Wir gehen darauf in einer gesonderten Arbeit ein.

Den Herren Professoren v. WEIZSÄCKER und HEISENBERG möchte ich für Diskussionen danken.

Literatur.

- [1] BOHR, N.: Nature, Lond. **137**, 344 (1936). — BOHR, N., u. F. KALCKAR: Dan. Mat. Fys. Medd. **14**, No. 10 (1937). — [2] BARTLETT, T. H.: Phys. Rev. **41**, 370 (1932); **42**, 145 (1932). — ELSASSER, W.: J. de Phys. **4**, 549 (1933); **5**, 389, 635 (1934). — GUGGENHEIMER, K.: J. de Phys. **5**, 253 (1934). — [3] MAYER, M. G.: Phys. Rev. **78**, 16, 22 (1950). — HAXEL, O., J. H. D. JENSEN u. H. E. SUSS: Z. Physik **128**, 295 (1950). — Ergebn. exakt. Naturw. **26**, 244 (1950). — [4] RAINWATER, J.: Phys. Rev. **79**, 432 (1950). — [5] BOHR, A.: Phys. Rev. **81**, 134, 331 (1951). — BOHR, A.: Dan. Mat. Fys. Medd. **26**, No. 14 (1952). — [6] REIFMAN, A.: Z. Naturforsch. **8a**, 505 (1953). — [7] BOHR, A., u. B. R. MOTTELSON: Dan. Mat. Fys. Medd. **27**, No. 16 (1953). — [8] HILL, D. L., and J. A. WHEELER: Phys. Rev. **89**, 1102 (1953). — [9] BOHR, A.: Diss. Kopenhagen (1954). — [10] TELLER, E.,

and J. A. WHEELER: Phys. Rev. **53**, 778 (1938). — [11] BOHR, N., and J. A. WHEELER: Phys. Rev. **56**, 426 (1939). — [12] DIRAC, P. A. M.: Proc. Cambridge Phil. Soc. **26** (1930). — GOMBAS, G.: Ann. Physik (6) **10**, 253 (1952). — [13] MITTELSTAEDT, P.: Z. Physik **137**, 545 (1954). — [14] THIRRING, W. E.: Z. Naturforsch. **7a**, 63 (1952). — [15] SCHIFF, L. J.: Phys. Rev. **84**, 1 (1951). — [16] HUND, F.: Z. Physik **42**, 93 (1927); **52**, 601 (1928). — NEUMANN, J. v., u. E. WIGNER: Phys. Z. **30**, 467 (1929). — [17] WEIZSÄCKER, C. F. v.: Z. Physik **96**, 431 (1935). — FEENBERG, E.: Phys. Rev. **60**, 204 (1941). — SWIATECKI, W. S.: Phys. Rev. **83**, 178 (1951). — [18] HAMMACK, K. C.: Topics in Nuclear Structure, Juni 1951. — [19] SCHRÖDINGER, E.: Ann. Physik **79**, 748 (1926). — [20] GOLDBABER, M., and E. TELLER: Phys. Rev. **74**, 1046 (1948). — STEINWEDEL, H., and J. H. D. JENSEN: Phys. Rev. **79**, 1019 (1950). — Z. Naturforsch. **5a**, 413 (1950). — [21] BORN, M., u. J. R. OPPENEIMER: Ann. Physik **84**, 457 (1927). — [22] SOMMERFELD, A.: Atombau und Spektrallinien. Braunschweig 1944; Zusatz 10, S. 764.

Göttingen, Max-Planck-Institut für Physik.

Modellversuche zur Darstellung magnetischer Kernresonanzerscheinungen.

Von

G. BRUNNER und A. LÖSCHE.

Mit 6 Figuren im Text.

(Eingegangen am 21. Juni 1954.)

Bei der Untersuchung magnetischer Kernresonanzen (Kerninduktion) ergab sich die Frage, wie weit die zum Teil recht komplizierten Erscheinungen durch Modelle dargestellt werden können, deren Verhalten gegenüber verschiedenen Anregungsbedingungen leichter zu übersehen ist. Die Bemühungen zur Aufklärung dieses Verhaltens erfolgten nicht nur aus rein didaktischem Interesse, sie sollten auch zur Aufhellung von Problemen führen, die vor allem bei Spin-Spin-Wechselwirkung verschiedener Kerne auftreten. Dabei war natürlich von vornherein zu erwarten, daß eine derartige Analogie — wie jede Modellvorstellung — gewisse Grenzen der Anwendbarkeit besitzt, die für die daraus zu gewinnenden Schlüsse von Bedeutung sind. Wie die folgenden Betrachtungen zeigen, stimmt das Verhalten eines Kernspinsystems in einem äußeren Magnetfeld unter bestimmten Voraussetzungen mit dem eines Hochfrequenzschwingkreises (Parallelresonanzkreis) überein. Zur Ableitung dieser Bedingungen müssen wir zunächst einige Beziehungen aus dem Gebiet der Kerninduktion zusammenstellen; danach wird das Verhalten des Resonanzkreises unter entsprechenden Anregungsbedingungen untersucht. Die mit der angegebenen Anordnung aufgenommenen Kurven bestätigen die durchgeführten Überlegungen.

I. Der stationäre Fall.

Zur Behandlung der Kerninduktionserscheinungen gehen wir von den BLOCHschen Vorstellungen¹ aus. Danach führen die Kernmomente im Magnetfeld H_0 eine LARMOR-Präzession mit der Frequenz

$$\omega_0 = \gamma \cdot H_0 \quad (1)$$

(γ = gyromagnetisches Verhältnis) aus. Stellen T_1 und T_2 die longitudinale und transversale Relaxationszeit dar, d. h. die Zeiten, in denen sich die resultierende Kernmagnetisierung \mathfrak{M} in Richtung eines konstanten Magnetfeldes H_z bzw. eines schwachen, rotierenden Feldes H_1 senkrecht zu H_z einstellt, dann gehorchen die Komponenten von \mathfrak{M} folgendem System von Differentialgleichungen

$$\frac{dM_x}{dt} - \gamma(M_y H_z - M_z H_y) + \frac{M_x}{T_2} = 0, \quad (2a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} - \gamma(M_z H_x - M_x H_z) + \frac{M_y}{T_2} = 0, \quad (2b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} - \gamma(M_x H_y - M_y H_x) + \frac{M_z}{T_1} = \frac{M_0}{T_1}, \quad (2c)$$

¹ BLOCH: Phys. Rev. **70**, 460 (1946).

den sog. BLOCHSchen Gleichungen. Die Komponenten des Magnetfeldes seien

$$H_x = H_1 \cdot \cos \omega t, \quad (3a)$$

$$H_y = \mp H_1 \sin \omega t, \quad (3b)$$

$$H_z = H_0 \quad (3c)$$

(mit $H_1 \ll H_0$). Zur Lösung führen wir zwei neue Variable u und v ein:

$$\left. \begin{aligned} M_x &= u \cos \omega t - v \sin \omega t \\ M_y &= \mp (u \sin \omega t + v \cos \omega t). \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

u ist demnach die Komponente der Magnetisierung, die gleichphasig mit dem rotierenden Feld H_1 umläuft; v ist gegenüber u um 90° phasenverschoben. Damit wird aus dem System (2)

$$\frac{du}{dt} + \frac{u}{T_2} + \Delta\omega \cdot v = 0, \quad (5a)$$

$$\frac{dv}{dt} + \frac{v}{T_2} - \Delta\omega \cdot u = -|\gamma| \cdot H_1 \cdot M_z, \quad (5b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} + \frac{M_z}{T_1} - |\gamma| H_1 \cdot v = \frac{M_0}{T_1}, \quad (5c)$$

wobei

$$\Delta\omega = \omega_0 - \omega \quad (6)$$

die Differenz zwischen LARMOR-Frequenz und der Frequenz des rotierenden Wechselfeldes darstellt.

Wir tasten zunächst punktweise das Gebiet um $\Delta\omega = 0$ ab. Dann verschwinden die zeitlichen Ableitungen von u , v und M_z , und wir können die Lösungen für die uns interessierenden und hochfrequenztechnisch allein nachweisbaren Komponenten u und v sofort hinschreiben.

$$u = x_0 \cdot \omega_0 \cdot H_1 \frac{\Delta\omega \cdot T_2^2 \cdot K}{1 + \Delta\omega^2 \cdot T_2^2 \cdot K}, \quad (7a)$$

$$v = -x_0 \cdot \omega_0 \cdot H_1 \frac{T_2 \cdot K}{1 + \Delta\omega^2 \cdot T_2^2 \cdot K} \quad (7b)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} K &= \frac{1}{1 + T_1 \cdot T_2 \cdot \gamma^2 \cdot H_1^2} \\ \text{und} \\ M_0 &= \chi_0 \cdot H_0. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Fassen wir das Ergebnis in einer komplexen Größe $\mathfrak{F} = v + ju$ zusammen, dann gilt

$$\mathfrak{F} = -\chi_0 \omega_0 \cdot H_1 \left[\frac{T_2 \cdot K}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 \cdot K} - j \cdot \frac{\Delta\omega \cdot T_2^2 \cdot K}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 \cdot K} \right]. \quad (7')$$

In Anlehnung an den Sprachgebrauch der Hochfrequenztechnik bezeichnen wir (7) bzw. (7') als die stationäre Lösung; im Bereich der Kerninduktion spricht man allgemein vom „langsamen Durchgang“.

Wir betrachten nunmehr einen Parallelresonanzkreis (Fig. 1), der sehr schwach an eine Wechselspannung konstanter Amplitude u_1 gekoppelt ist, so daß man mit gleichbleibender Einstrahlung rechnen kann. ω_R sei die Resonanzfrequenz des Kreises. Wir führen hier die doppelte Verstimmung

$$2(\omega - \omega_R) = \Delta\omega^* \quad (9a)$$

und die Zeitkonstante des Kreises

$$T^* = C \cdot R \quad (9b)$$

ein und erhalten unter den Voraussetzungen

$$C_k \ll C \quad \text{und} \quad \Delta\omega^* \ll \omega \quad (10a, b)$$

für

$$u = j k \cdot \omega_R \cdot u_1 \left(\frac{T^*}{1 - (\Delta\omega^*)^2 \cdot T^{*2}} - j \frac{T^{*2} \cdot \Delta\omega^*}{1 - (\Delta\omega^*)^2 \cdot T^{*2}} \right) \quad (11)$$

($k = \text{Kopplungsfaktor} = C_k/C$). Die am Kreis liegende Wechselspannung besteht also ebenfalls aus zwei Komponenten, einer mit der erregenden Spannung gleichphasigen und einer um eine Viertelperiode verschobenen.

Nimmt man im Falle der magnetischen Kernresonanz sehr kleine Amplituden H_1 an, dann kann man das Sättigungsglied $K = 1$ setzen. Die Lösungen (7') und (11) stimmen dann vollkommen überein. [Daß in (7') der Real- und in (11) der Imaginärteil das Absorptionsglied darstellt, hängt nur rein äußerlich vom Bezugspunkt der Phase ab, desgleichen das Vorzeichen; für diese Modelluntersuchungen spielt das keine Rolle.] Diese Forderung entspricht beim Parallelresonanzkreis der Bedingung (10a), sie steckt also von vornherein in unseren Modellrechnungen drin und bedeutet keine neue Einschränkung. Wir sehen weiterhin, daß T_2 der Güte des Schwingkreises entspricht, denn diese beträgt, wie man aus (9b) sofort sieht, $G = T^* \cdot \omega_R$. Diese Analogie besteht nicht nur rein formell; T_2 und T^* bestimmen in beiden Fällen die Linienbreite der Resonanzkurven.

Wir können also feststellen, daß bis auf Sättigungserscheinungen und Vernachlässigungen zweiter Ordnung das Verhalten der resultierenden Kernmagnetisierung M in der Nähe der Resonanz im stationären Fall durch einen Parallelresonanzkreis wiedergegeben werden kann.

II. Kurvenform bei schnellem Resonanzdurchgang.

Wegen der Kleinheit der Amplituden im Gebiet der magnetischen Kernresonanz kann man experimentell die u - und v -Kurven nicht punktweise ausmessen. Man geht zur Frequenzmodulation über und kann

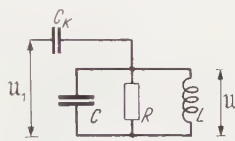


Fig. 1. Parallelresonanzkreis.

somit die sich ergebenden Signale mit bekannten Methoden der NF-Technik verstärken. Die Bedingungen für die oben abgeleiteten Kurven lauten dann im allgemeinen Fall

$$\frac{d\Delta\omega}{dt} \cdot T_2^2 \ll 1 \quad (12a)$$

bzw.

$$\frac{d\Delta\omega^*}{dt} \cdot T_2^2 \ll 1. \quad (12b)$$

In sehr homogenen Magnetfeldern kann T_2 durchaus so groß werden (10^{-2} sec und größer), daß (12a) nicht mehr erfüllt ist bei den normalerweise anzuwendenden Modulationsfrequenzen. Die „Güte“ des Kernspinsystems ist dann so groß, daß die bei $\Delta\omega=0$ angeregte Präzession der resultierenden Magnetisierung \mathcal{M} bei zunehmendem $|\Delta\omega|$ nicht sofort nach (7) wieder abklingt, sondern noch „freie“ Präzessionen ausführt, die sich den durch die momentane Frequenz des rotierenden Feldes erzwungenen Präzessionen überlagern und so zu einer Art Schwebungen Anlaß geben. Für den auf Grund der Analogiebetrachtungen des vorigen Abschnittes interessierenden Fall vernachlässigbarer Sättigung ($K=1$, Glieder mit H_1^2 können vernachlässigt werden), haben JACOBSON und WANGSNES¹ das Verhalten der Komponenten u und v bei Annahme eines linearen Frequenzverlaufes

$$\Delta\omega = a \cdot t \quad (13)$$

berechnet. Das Ergebnis ihrer Rechnungen kann man in der Form

$$\mathfrak{F} = v + j \cdot u = \frac{-x_0 \omega_0 \cdot H_1}{a^{\frac{1}{2}}} \cdot 2^{\frac{1}{2}} \cdot e^{(-j\frac{\pi}{4} - z_0)} \cdot \int_{(\infty)e^{-\frac{3\pi j}{4}}}^{z_0} e^{z^2} dz \quad (14)$$

mit

$$z_0 = \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}} \left(x \cdot e^{j\frac{\pi}{4}} + A \cdot e^{-j\frac{\pi}{4}} \right), \quad (15a)$$

$$x = a^{\frac{1}{2}} \cdot t, \quad (15b)$$

$$A = \frac{1}{a^{\frac{1}{2}} \cdot T_2} \quad (15c)$$

zusammenfassen. Im Hinblick auf spätere Betrachtungen führen wir an Stelle von z_0 eine neue Größe ein

$$\xi_0 = z_0 \cdot e^{j\frac{\pi}{4}} = \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{1}{a^{\frac{1}{2}} \cdot T_2} + j \cdot a^{\frac{1}{2}} \cdot t \right) \quad (16)$$

¹ JACOBSON u. WANGSNES: Phys. Rev. **73**, 942 (1948).

und erhalten die Lösung in der Form

$$\tilde{y} = v + j \cdot u = \frac{-x_0 \omega_0 \cdot H_1}{a^{\frac{1}{2}}} \cdot Fr(\xi_0), \quad (17)$$

wobei wir

$$Fr(\xi_0) = -j e^{j \xi_0^2} \int_{0-j\infty}^{\xi_0} e^{-j \cdot \xi^2} d\xi \quad (18)$$

einem Vorschlag von HOK¹ folgend, als FRESNEL-Funktion bezeichnen wollen.

Wir behandeln nunmehr das Verhalten eines Parallelresonanzkreises unter äquivalenten Anregungsbedingungen, wobei wir die bereits im vorigen Abschnitt als günstig gefundenen Beziehungen übernehmen. Danach ist $\Delta\omega$ durch $\Delta\omega^* = 2\Delta\omega$ zu ersetzen, so daß die momentane Frequenz mit demselben a wie in (13)

$$\omega = \omega_R + \frac{a}{2} \cdot t \quad (19a)$$

beträgt. Die Phase der erregenden Wechselstromquelle ändert sich daher quadratisch mit der Zeit

$$\varphi(t) = \omega_R \cdot t + \frac{a}{4} \cdot t^2, \quad (19b)$$

so daß die als konstant anzusehende Einstromung (durch schwache Kopplung realisierbar)

$$I = I_0 \cdot \cos\left(\omega_R \cdot t + \frac{a}{4} \cdot t^2\right) \quad (20)$$

geschrieben werden kann. Die sich somit ergebende Differentialgleichung des Schwingkreises

$$C \cdot \frac{d\mathfrak{U}(t)}{dt} + \frac{\mathfrak{U}(t)}{R} + \int_{-\infty}^t \frac{\mathfrak{U}(t) dt}{L} = I_0 \cdot \cos\left(\omega_R \cdot t + \frac{a}{4} \cdot t^2\right) \quad (21)$$

lösen wir in ähnlicher Weise wie HOK², der diese Rechnungen für einen Serienkreis durchführte. Die mit Hilfe einer LAPLACE-Transformation gewonnene Lösung³ lautet

$$\mathfrak{U}(t) = \frac{I_0}{C \cdot a^{\frac{1}{2}}} \cdot \cos\left(\omega_R \cdot t + \frac{a}{4} \cdot t^2\right) \cdot Fr(\xi_0^*), \quad (22)$$

wobei $Fr(\xi_0^*)$ die bereits in (18) angegebene FRESNEL-Funktion bedeutet. Dabei ist

$$\xi_0^* = \alpha + j \cdot \beta = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{a^{\frac{1}{2}} \cdot T^*} + j a^{\frac{1}{2}} \cdot t \right). \quad (23)$$

¹ HOK: J. Appl. Phys. **19**, 242 (1948).

² l. c.

³ Über nähere Einzelheiten dieser Rechnungen, s. BRUNNER und LÖSCHE: Z. angew. Physik (im Druck).

Uns interessiert wiederum nur die Amplitude dieser Spannung, die bei schwacher Kopplung

$$U_0 = \frac{k \cdot \omega_R \cdot U_1}{a^{\frac{1}{2}}} \cdot Fr(\xi_0^*) \quad (24)$$

geschrieben werden kann.

Der Vergleich zwischen (17) und (24) zeigt, daß die Analogie zwischen Parallelresonanzkreis und magnetischen Kernresonanzen nicht nur im

stationären Fall gilt, sondern ohne neue Einschränkungen auch auf den Fall schnelleren Durchganges übertragen werden kann. Der zeitliche Verlauf von $Fr(\xi_0)$ hängt von α und β ab; β ist nach (23) der Zeit proportional; α hängt außer von a vor allem von der „Güte“ des Resonanzsystems ab. In Fig. 2a—d ist der

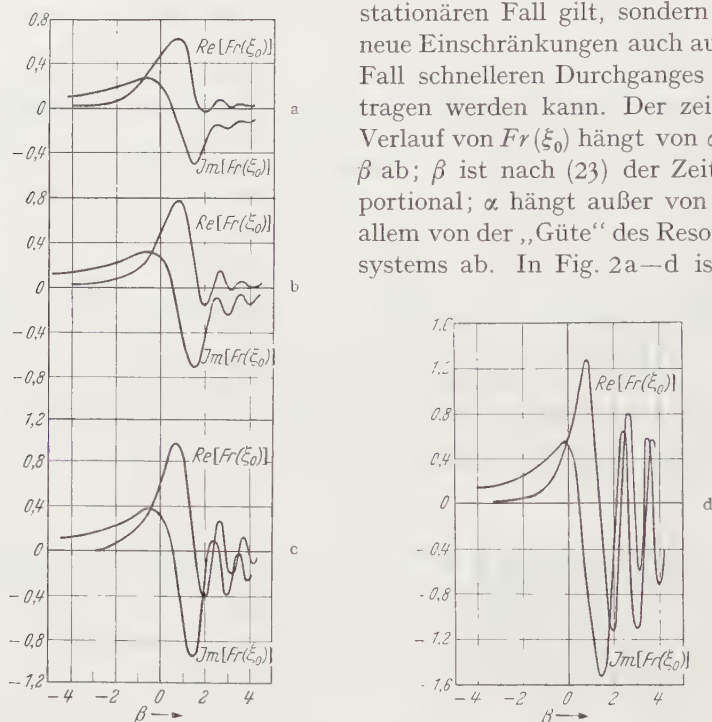


Fig. 2a—d. Real- und Imaginärteil der FRESNEL-Funktion $Fr(\xi_0)$ für verschiedene α -Werte als Parameter. a) $\alpha = 0,7$; b) $\alpha = 0,5$; c) $\alpha = 0,35$; d) $\alpha = 0,1$.

Real- und Imaginärteil von $Fr(\xi_0)$ für verschiedene α als Parameter abgetragen. Die Kurven wurden mit Hilfe einer von HOK¹ angegebenen und tabellierten Hilfsfunktion berechnet.

Charakteristisch für einen bestimmten Kurvenverlauf und damit auch für den Parameter α ist jeweils das Verhältnis des ersten Maximums zum folgenden Minimum der „Schwebungen“. Wie man aus den gezeichneten Kurven sieht, ändert sich dieses Verhältnis in der Nähe von $\alpha = 0,5$ am stärksten, so daß dieser Bereich zur T_2 - oder T^* -Messung am empfindlichsten ist. Man wird hierzu a solange verändern, bis das

¹ I. c.

auf dem Oszillographenschirm leicht meßbare Verhältnis der beiden Amplituden mit dem eines vorgegebenen α -Wertes übereinstimmt. Blendet man gleichzeitig mit der Kurve noch Zeitmarken ein, dann kann man aus dem Abstand der beiden Extrema an Hand der Kurven 2 a bestimmen und somit auch das gesuchte T_2 oder T^* berechnen.

III. Experimenteller Vergleich von Dispersionssignalen.

Zur Verifizierung des in den beiden vorangegangenen Abschnitten durchgerechneten Modells kann man für die Demonstration von Dispersionssignalen folgende Anordnung verwenden. Man legt die erregende Wechselspannung U_1 (entspricht H_1) an ein Steuergitter einer Mischröhre; zwischen dem anderen Steuergitter und der Kathode liegt ein Parallelresonanzkreis (Fig. 3). Dieser wird über die kleine Gitter-Gitter-Kapazität (Größenordnung 0,1 pF) angeregt und erzeugt daher im stationären Fall an diesem Gitter die durch (11) bzw. im allgemeinen Fall die durch (22) gegebene Wechselspannung. Der Anodenstrom der Mischröhre hängt von beiden Gitterspannungen ab; entwickelt man ihn in eine Reihe, so wird der für die weiteren Messungen maßgebende Anteil¹

$$I_a = \frac{1}{2} \cdot T_{12} \cdot U_1 \cdot U \cdot \cos \varphi, \quad (25)$$

wobei $T_{12} = \frac{e^2 J_a}{e U_1 e U}$ und φ der Phasenwinkel zwischen den beiden Gitterwechselspannungen gleicher Frequenz ist. $U \cos \varphi$ ist aber der Teil der durch (11) bzw. (22) gegebenen Spannungen, welche der Dispersion entsprechen. Damit ist die am Anodenwiderstand der Mischröhre bei Frequenzmodulation abfallende Wechselspannung der gesuchten Signalgröße proportional, wenn man die hochfrequenten, in (25) nicht enthaltenen Anodenstromanteile kapazitiv kurzschließt. Diese Spannung führt man nach entsprechender Verstärkung dem Meßplattenpaar der Kathodenstrahlröhre zu. Die erregende Wechselspannung U_1 entnimmt man einem Modulator, dessen Frequenz im Rhythmus der Kippfrequenz des Oszillographen verändert wird. Auf diese Weise erhält man stehende Bilder des Dispersionssignales.

Bei dieser Anordnung wird die Bedingung loser Kopplung automatisch erfüllt; infolgedessen wird auch die Bedämpfung des Resonanzkreises durch die Schaltung auf ein Mindestmaß herabgesetzt.

¹ Nähere Einzelheiten über diesen Phasendiskriminator, s. LÖSCHE: Z. exp. Technik Physik (im Druck).

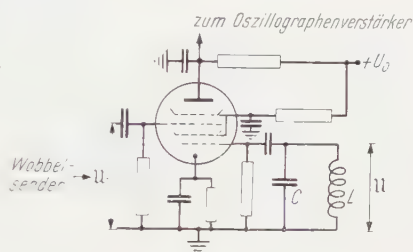


Fig. 3. Prinzipschaltbild der Anordnung zur Erzeugung von Dispersionssignalen.

Für die Versuche stand nur ein WOBEL-Sender mit einer Modulationsfrequenz von 50 Hz zur Verfügung. Um trotzdem kleine α -Werte noch untersuchen zu können — a konnte durch Variation des Frequenzhubes

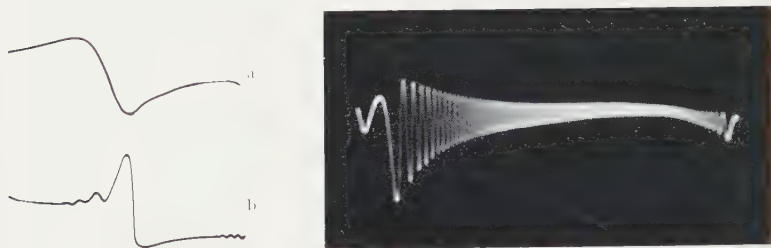


Fig. 4 a—c. Dispersionskurven von Quarzen bei verschiedenen α -Werten. (Die Oszillogramme wurden mit der Anordnung nach Fig. 3 aufgenommen. Die Dämpfung des Quarzes konnte mit Hilfe von Zwischenringen aus Watte verändert werden.)

nur in kleinen Grenzen verändert werden — wurde als Resonanzsystem ein 500 kHz-Quarz benutzt, der als Parallelkreis wirkte. T^* ließ sich

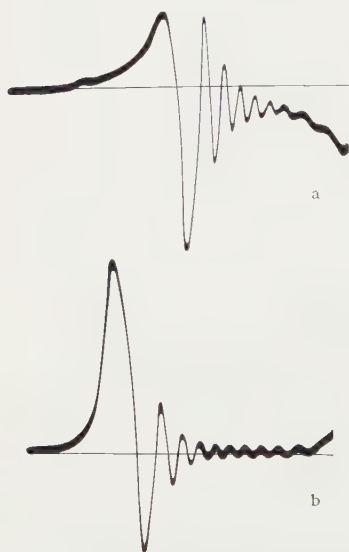


Fig. 5 a u. b. „Schwebungen“ von Kerninduktionssignalen. a Dispersionskurve; b Absorptionskurve. (Die Signale wurden mit Hilfe eines überbrückten T-Gliedes bei etwa 16,5 MHz an Protonen erzeugt.)

durch Bedämpfen des Quarzes mit Watteringen in weiten Grenzen verschieben. Die Fig. 4a—c zeigen derartige Aufnahmen, deren Übereinstimmung mit den errechneten Kurven und auch den entsprechenden Kerninduktionssignalen (Fig. 5 a u. b) offensichtlich ist¹.

Bei der Beobachtung von Kernsignalen an Proben mit zwei Atomkernarten von nur wenig voneinander abweichenden gyromagnetischen Verhältnissen (Fluor-Resonanz in BeF_2 und SbF_2) beobachteten BÉNÉ, DENIS, EXTERMANN², daß die oben abgeleiteten „Schwebungen“ nicht monoton abklingen, sondern eine weitere „Schwebung“ zeigten, sog. „battements de battements“. Derartige Kurven lassen sich leicht für die Fälle, bei denen die beiden Kernspinsysteme völlig unabhängig voneinander sind, durch Überlagerung der beiden, den einzelnen Systemen entsprechenden „FRESNEL-Funktionen“ konstruieren. Aus derartigen Kurven lassen sich in diesem Grenzfall die Unterschiede in den gyromagnetischen

¹ Fig. 5 a und b wurde freundlicherweise von Herrn LIEBMANN zur Verfügung gestellt.

² BÉNÉ, DENIS u. EXTERMANN: Physica, Haag **17**, 308 (1951).

Verhältnissen bzw. den verschiedenen diamagnetischen Korrekturen (bei gleichen Atomkernen in verschiedenen Bindungszuständen) ermitteln. Im allgemeineren Fall, d.h. wenn die Systeme miteinander gekoppelt sind, sind diese Verhältnisse nur schwer erfaßbar. Mit Hilfe dieses Modelles lassen sich diese Vorgänge aber zumindest qualitativ studieren. Man ersetzt zu diesem Zweck den einen Resonanzkreis durch zwei Kreise mit veränderlicher Kopplung, von denen jeder getrennt abgestimmt und bedämpft werden kann. Aus dem Vergleich zwischen derartig gewonnenen Modellkurven und den in praxi beobachteten „battements de battements“ kann man dann Schlüsse auf die in der Substanz vorhandenen Kopplungen ziehen. Fig. 6 zeigt eine derartige Kurve, die mit zwei Quarzen aufgenommen wurde.

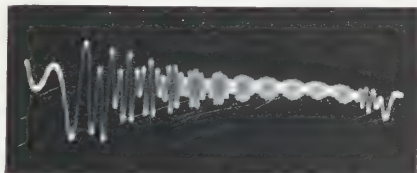


Fig. 6. Dispersionsanteil der Koppelschwingungen zweier gekoppelteer Frequenz und etwas verschiedener Dämpfung.

IV. Zusammenfassung.

Die Betrachtungen haben gezeigt, daß bei Vernachlässigung von Sättigungserscheinungen die Frequenzabhängigkeit der beiden Komponenten der resultierenden Kernmagnetisierung in einem Magnetfeld durch die bei entsprechenden Anregungsbedingungen an einem Parallelkreis auftretenden Wechselspannungsamplituden modellmäßig dargestellt werden können. Diese Übereinstimmung gilt nicht nur für den stationären Fall, sondern auch — ohne zusätzliche Voraussetzungen — bei linearer Frequenzmodulation. Durch entsprechende experimentelle Anordnungen (genügend großer Frequenzhub) ist dafür zu sorgen, daß die in den Rechnungen steckende Bedingung, $\tilde{\gamma}, \tilde{\gamma}' = 0$ bzw. $\mathfrak{U}, \mathfrak{U}' = 0$ für $t = -\infty$, erfüllt ist. Dann lassen sich auch kompliziertere Fälle, die theoretisch noch nicht ohne weiteres zu übersehen sind, modellmäßig qualitativ beschreiben.

Daß Sättigungserscheinungen durch einen aus linearen Schaltelementen bestehenden Schwingkreis nicht dargestellt werden können, war von vornherein zu erwarten. Die tiefere Ursache liegt darin, daß im Fall der Kerninduktion ein „dreidimensionales“ System mit zwei Einstellmechanismen (T_1 und T_2) vorliegt, während ein Schwingkreis nur „zweidimensional“ ist.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

Spektraluntersuchungen im Gebiet um 1 mm Wellenlänge.

I. Konstruktion des Spektrometers und dessen Grundspektren.

Von

LUDWIG GENZEL und WILFRIED ECKHARDT.

Mit 9 Figuren im Text.

(Eingegangen am 26. August 1954.)

Es werden Aufbau und Wirkungsweise eines Gitterspektrometers beschrieben, mit dem es unter Benutzung von thermischem Strahler und Empfänger gelungen ist, Absorptionsspektren bis zu Wellenlängen von 1 mm aufzunehmen. Als Beispiel wird das Wasserdampfspektrum im Gebiet von 0,14 bis 1,4 mm wiedergegeben.

A. Einleitung.

Die Spektroskopie im langwelligen Ultrarot hat im Laufe der letzten Jahre einige bemerkenswerte Fortschritte zu verzeichnen, die im wesentlichen auf die konsequente Anwendung des Wechsellicht-Prinzips sowie auf die verfeinerte Empfangs- und Verstärkertechnik zurückzuführen sind, während auf dem Gebiet der Strahlenquellen bisher wohl keinerlei prinzipielle Verbesserung erzielt werden konnte. Die Spektrometer sind gekennzeichnet durch die Verwendung von Echelette- und Laminargittern als Dispersionsmittel, um die zur Verfügung stehende Strahlungsenergie im Spektrum einer bestimmt gewählten Ordnung weitgehend konzentrieren zu können.

Wenn man sich auf die Betrachtung der diesbezüglichen Arbeiten in den Jahren nach dem Kriege beschränkt, so findet man im kürzerwelligen Teil des Gebietes (20 bis 200 μ) das spektrale Auflösungsvermögen ganz erheblich gesteigert¹⁻⁴, so daß man dort bereits etwa mit solchen Genauigkeiten mißt, wie man sie im kurzwelligen Ultrarot mit kommerziellen Prismenspektrometern erhält. Im längstwelligen Ultrarot gelangen Durchlässigkeits- und Reflexionsmessungen an Fest-

¹ BOHN, C. R., N. K. FREEMAN, W. D. GWINN, J. L. HOLLENBERG and K. S. PITZER: J. Chem. Phys. **21**, 719 (1953).

² OETJEN, R. A., W. H. HAYNIE, W. M. WARD, R. C. HANSLER, H. E. SCHAUWECKER and E. E. BELL: J. Opt. Soc. **42**, 559 (1952).

³ STROUP, R. E., R. A. OETJEN u. E. E. BELL: J. Opt. Soc. **43**, 1096 (1953).

⁴ BELL, E. E., R. C. HANSLER, R. A. OETJEN u. H. E. SCHAUWECKER: Phys. Rev. **86**, 819 (1952).

körpern sowie die Aufnahme einiger Rotationsspektren bis in die Gegend von $700 \mu^{1-4}$.

Auf der anderen Seite ist es außerordentlich bemerkenswert, daß es mit typisch mikrowellentechnischen Methoden gelungen ist, in das Gebiet unter 1 mm Wellenlänge vorzudringen⁵, so daß man damit im Prinzip von einer Überbrückung der Intensitätslücke zwischen optischen und elektrischen Wellen sprechen darf.

Beim Bau der vorliegenden Apparatur wurde angestrebt, mit typisch ultrarottechnischen Methoden einerseits den Spektralbereich des gesamten langwelligen Ultrarot überstreichen zu können und andererseits möglichst weit in das Millimeterwellengebiet vorzudringen, um den Anschluß an die außerordentlich präzisen Messungen der Mikrowellentechnik zu erhalten.

B. Beschreibung der Apparatur.

1. Strahlenquelle.

Bei allen Versuchen wurde als eine der bisher intensivsten Strahlenquellen das UV-Standard⁶ benutzt, eine Hg-Hochdrucklampe mit 1,5 Atm Innendruck bei 2 Amp Stromstärke und 125 V Spannungsabfall. Die Lampe wurde zum Zwecke einer höheren Emissionsausbeute mit Gleichstrom betrieben. Der innere Lampenradius beträgt 9 mm bei etwa 1 mm Wandstärke des Rohres aus geschmolzenem Quarz. Damit dürfte die Bogenstrahlung etwa ab 80 bis 100μ nach außen treten können. Abschaltversuche bei Wellenlängen oberhalb 350μ ergaben ein Verhältnis von Bogenstrahlung zu Quarzstrahlung, welches größer als 9:1 war.

2. Dispersionssystem.

Als dispersierendes Element kommt für den vorliegenden Spektralbereich nur ein Beugungsgitter in Frage; um die größtmögliche Ausnutzung der vorhandenen Strahlungsleistung zu erhalten, wurde das Echelette-Reflexionsgitter gewählt. Die Aufstellung erfolgte als Monochromator mit konstantem, von Null verschiedenem Ablenkwinkel.

Die Vorteile dieser Anordnung sind: Volle Ausnutzung der Gitterfläche (kein Mitteldurchbruch) und mechanisch einfache und sichere Wellenlängenänderung (nur das Gitter wird gedreht). Nachteilig ist die

¹ McCUBBIN jr., T. K., u. W. M. SINTON: J. Opt. Soc. **40**, 537 (1950).

² McCUBBIN jr., T. K., u. W. M. SINTON: J. Opt. Soc. **42**, 113 (1952).

³ SINTON, W. M., u. W. L. DAVIS: J. Opt. Soc. **44**, 503 (1954).

⁴ MEIER, R.: Ann. Phys. **12**, 26 (1953).

⁵ BURRUS, C. A., u. W. GORDY: Phys. Rev. **93**, 897 (1954).

⁶ DAHLKE, W.: Z. Physik **114**, 672 (1939); **114**, 205 (1939). — KREFFT, H., F. RÖSSLER u. A. RÜTTENAUER: Z. techn. Phys. **18**, 20 (1937).

außeraxiale Benutzung der beiden sphärischen Spektrometerspiegel, doch wird der hierbei auftretende Komafehler in der benutzten symmetrischen Aufstellung weitgehend kompensiert¹.

Die erforderlichen Gitter wurden auf einer Fräsbank halbautomatisch hergestellt, d.h. nur die jeweilige Verschiebung des spanabhebenden Diamanten um die Gitterkonstante erfolgte von Hand. Die zur Verfügung stehende Fräsbank begrenzte die Furchenlänge und die Breite der Gitterfläche auf je 215 mm. In Vorversuchen war festgestellt worden, daß sich die beste Oberflächenbeschaffenheit der reflektierenden Furchenfläche beim Schneiden in Schallplattenmatrizen² erzielen ließ; Metalle

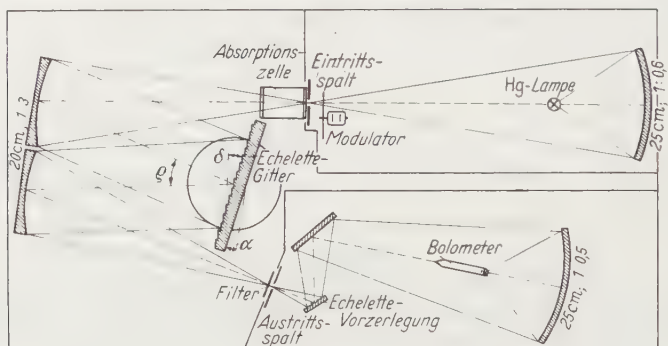


Fig. 1. Strahlengang des Gitterspektrometers.

erwiesen sich als weniger geeignet. Das leicht auftretende Ausbrechen des spröden Materials an den vorspringenden Kanten konnte am sichersten folgendermaßen vermieden werden: Erstens wurde immer nur die halbe Furchentiefe auf einmal abgehoben, zweitens zunächst nur jede zweite Furche geschnitten, und die fehlenden Furchen wurden erst anschließend dazwischengelegt. Eine bemerkenswerte Verbesserung der Oberfläche ergab sich dadurch, daß nach der Herstellung der Furchenform (durch Abheben eines keilförmigen Spanes) noch ein etwa $1/100$ mm dicker Parallelsplan von der reflektierenden Furchenfläche abgenommen wurde. Nach dem Schneiden wurden die Gitter im Hochvakuum mit Aluminium bedampft.

Die Wahl des Winkels zwischen Gitterebene und Furchenfläche (Furchenwinkel δ , Fig. 1) erfolgte so, daß das nach der Beugungstheorie berechnete Maximum der ausgenutzten Intensität (erster Ordnung) etwa mit der Glanzwinkelstellung (geometrische Reflexion an der Furchenfläche) des Gitters zusammenfiel. Zur überlappenden Erfassung des

¹ CZERNY, M., u. A. F. TURNER: Z. Physik **61**, 792 (1930). — CZERNY, M., u. V. PLETTIG: Z. Physik **63**, 590 (1930).

² Diese Schallplattenmatrizen bestehen aus einem Schellack-Wachs-Gemisch und haben eine Dicke von 3 cm.

interessierenden Spektralbereiches wurden Gitter mit den Gitterkonstanten $d = 312,5 \mu, 625,0 \mu, 833,3 \mu, 1250,0 \mu, 1666,7 \mu$ und $2500,0 \mu$ und mit einem Furchenwinkel $\delta = 20^\circ$ hergestellt.

Die von diesen Gittern bei dem benutzten Ablenkswinkel $\varrho = 25,3^\circ$ jeweils in die Spektren der Ordnungen $h = 1, 2$ und 0 reflektierte Intensität zeigt Fig. 2. Die Kurven sind aus der Intensitätsformel berechnet, die die skalare KIRCHHOFFSche Beugungstheorie für das Echelette-Gitter liefert¹.

Der Zusammenhang zwischen den um den Winkel ϱ abgelenkten und daher durch den Austrittsspalt fallenden Wellenlängen λ und dem Gitterdrehwinkel α ist:

$$\lambda = \frac{2d}{h} \cos \frac{\varrho}{2} \cdot \sin \alpha.$$

Um nun bei der Registrierung der Spektren auf einem linear mit der Zeit ablaufenden Papierstreifen eine lineare λ -Skala zu erhalten, ist es notwendig, die Drehung des Gitters durch einen Mechanismus vorzunehmen, welcher $\sin \alpha$ linear mit der Zeit verändert. Ein solches Sinusgetriebe entsteht aus der bei Spektrometern häufig benutzten Tangensschraube, wenn man die Länge des an der Gitterachse angreifenden Hebelarmes konstant hält. Hierzu wird das freie Ende dieses Hebels in einer Schlittenführung senkrecht zur Achse der Antriebspindel beweglich gelagert. Man erhält damit eine strenge Sinusbewegung für Winkel $\alpha = 0^\circ$ bis $\alpha = \pm 90^\circ$ (bei 90° wird allerdings das Drehmoment Null).

Aus der Formel für $\lambda(\alpha)$ folgt für das Auflösungsvermögen $\lambda/\Delta\lambda = \text{tg } \alpha/\Delta\alpha$, wobei $\Delta\alpha$ der üblicherweise der halben Spaltweite $s/2$ entsprechende Winkelbereich ist; für Spektrometerspiegel der Brennweite f ist also $\Delta\alpha = s/2f$ und daher

$$A = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{2f}{s} \cdot \text{tg } \alpha.$$

(Die praktisch erreichten Werte hiervon liegen noch etwa um den Faktor 10 unter dem theoretischen Auflösungsvermögen der verwendeten Gitter.) Wie man sieht, nimmt bei festen Spalten A mit α zu; sinnvoller ist es oft, A in einem Spektrum konstant zu halten. Hierzu müßte s

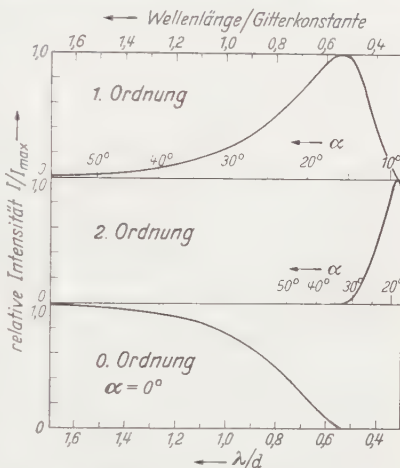


Fig. 2. Intensitätsverlauf im Spektrum erster, zweiter und nullter Ordnung eines Echelette-Gitters mit $\delta = 20^\circ$ und $\varrho = 25,3^\circ$.

¹ SOMMERFELD, A.: Vorlesungen über theoretische Physik IV (Optik).

nach einer Funktion $s = c_1 \cdot \operatorname{tg} \alpha$ verstellt werden. Da α schon nach einer Funktion $\sin \alpha = c_2 \cdot t$ abläuft, müßte also $s = c_1 \cdot \operatorname{tg} (\arcsin c_2 \cdot t)$ sein. Da es aber nicht auf die genaue Konstanthaltung von A ankommt, und in dem benutzbaren Bereich (α kleiner 40° , s. Fig. 2) Sinus und Tangens noch nicht allzusehr voneinander abweichen, genügt es, $s = c_3 \cdot t$ zu setzen, die Spalte also durch eine Spindel konstanter Drehzahl zu öffnen. Dies bringt außerdem noch den Vorteil einer Abmilderung des ziemlich raschen Intensitätsabfalles im Spektrum erster Ordnung nach längeren Wellen hin (Fig. 2). Eine entsprechende Vorrichtung wurde angebracht und kann im Bedarfsfalle eingeschaltet werden.

3. Filterkombinationen.

Bei der Benutzung von Echelette-Gittern im vorliegenden Spektralgebiet ist bei Verwendung von thermischem Strahler und Empfänger eine zusätzliche Filterung notwendig, da in die Richtung der benutzten ersten Ordnung auch die wesentlich intensiveren kürzeren Wellen in höherer Ordnung gebeugt werden.

Bei der Messung befindet sich 0,5 bzw. 1 mm kristalliner Quarz als Verschlußfenster des Empfängers im Strahlengang und verhindert damit, daß Strahlung etwa des Bereiches 5 bis 30μ empfangen wird. Im übrigen haben sich folgende Filterkombinationen als günstig erwiesen:

Bereich 125 bis 350μ (Gitter $312,5 \mu$): 1 mm geschmolzener Quarz, 2 mm Paraffin-Ruß-Gemisch, nullte Ordnung Echelette-Gitter 211μ .

Bereich 250 bis 700μ (Gitter $625,0 \mu$): 1 mm Polyurethan¹, 2 mm Paraffin-Ruß-Gemisch, nullte Ordnung Echelette-Gitter 211μ .

Bereich 350 bis 950μ (Gitter $833,3 \mu$): 1 mm Vinidur², 2 mm Paraffin-Ruß-Gemisch, nullte Ordnung Echelette-Gitter 625μ .

Bereich 500 bis 1400μ (Gitter $1250,0 \mu$): 2 mm Vinidur, 2 mm Paraffin-Ruß-Gemisch, nullte Ordnung Echelette-Gitter 625μ .

4. Empfänger.

Zur Umwandlung der modulierten Strahlung in eine Wechselspannung wurden trägheitsarme Bolometer nach CZERNY, KOFINK, LIPPERT³ benutzt. Es handelt sich hierbei um auf Zaponlackhäutchen aufgedampfte Bi-Schichten in der sog. „WOLTERSDORFF-Dicke“ ohne zusätzliche Schwärzungsmittel, die sich unter einem solchen Vakuum befinden, daß die Empfindlichkeit bei der Modulationsfrequenz (12,5 Hz) gerade maximal wird (etwa 0,03 Torr). Die Strahlung tritt durch eine dünne Kalotte aus kristallinem Quarz in das Bolometergehäuse ein.

¹ Polyurethan U_0 , Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

² Vinidur (Polyvinylchlorid), Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen.

³ CZERNY, M., W. KOFINK u. W. LIPPERT: Ann. Phys. 8, 65 (1951).

Günstigstes Signal-Rausch-Verhältnis erreicht man, wenn der Austrittsspalt des Spektrometers gerade so abgebildet wird, daß er den absorbierenden Bi-Streifen ausleuchtet. Zur Anpassung an verschiedene Spaltbreiten werden daher folgende Bolometer verwendet:

Empfangsfläche	Schichtwiderstand	Dicke des kristallinen Quarzfensters
$0,6 \times 6 \text{ mm}^2$	2 k Ω	0,5 mm
$1,5 \times 6 \text{ mm}^2$	0,9 k Ω	0,5 mm
$3 \times 10 \text{ mm}^2$	0,8 k Ω	1 mm
$6 \times 12 \text{ mm}^2$	0,5 k Ω	1 mm

5. Gesamtstrahlengang.

Der optische Aufbau des Spektrometers ist in Fig. 1 dargestellt. Es wurde bewußt auf die in den meisten Konstruktionen verwendete Quarzlinsenmethode verzichtet zugunsten eines Aufbaues, der mit sichtbarer Strahlung justierbar ist. Außerdem sind die von der Strahlung durchsetzten Quarzschichten bei einer Linse sehr unterschiedlich, so daß bezüglich der Absorptionswirkung der Quarzlinsenmethode der an sich steile Anstieg der Durchlässigkeit von kristallinem Quarz im langwelligen Ultrarot im Effekt abgeflacht wird.

Die Hg-Lampe als Strahlungsquelle wird coaxial von einem 1:0,6-Parabolspiegel (25 cm \varnothing) etwa vierfach vergrößert in der Eintrittsspalt-Ebene des Spektrometers abgebildet. Dies hat zur Folge, daß auf den Spalt lediglich das vergrößerte Bild des stark kontrahierten Bogens zu liegen kommt, womit man gemäß der Ergebnisse von DAHLKE¹ ein Optimum des Verhältnisses von Bogenstrahlung zu Quarzstrahlung erhält. Ein Metallmodulator — für den kurzwelligsten Teil auch ein dünner Glasmodulator —, der auf der Achse eines Synchronmotors angebracht ist, unterbricht die Strahlung vor dem Eintrittsspalt mit einer Frequenz von 12,5 Hz.

Im Spektrometerteil kommen der Gittergröße entsprechend sphärische 20 cm-Spiegel vom Öffnungsverhältnis 1:3 zur Anwendung, die, wie schon erwähnt, in der benutzten Anordnung zusammen mit der Reflexion am Echelette-Gitter eine weitgehende Kompensation des Komafehlers bedingen².

Hinter dem Austrittsspalt sind zwei Reflexionsstellen angeordnet, wobei die dem Austrittsspalt nächstliegende für Vorfilterung durch Echelette-Gitter in nullter Ordnung³ oder für Reststrahlplatten gedacht

¹ DAHLKE, W.: Z. Physik **114**, 672 (1939); **114**, 205 (1939).

² CZERNY, M., u. A. F. TURNER: Z. Physik **61**, 792 (1930). — CZERNY, M., u. V. PLETTIG: Z. Physik **63**, 590 (1930).

³ WHITE, J. U.: J. Opt. Soc. **37**, 713 (1947).

ist. Die Spalthöhen betragen 60 mm, die Breiten maximal 30 mm. Dadurch kommt man hinter dem Austrittsspalt mit Reststrahlplatten oder Gittern der Größe $60 \times 80 \text{ mm}^2$ aus. Ein sphärischer 25 cm-Spiegel vom Öffnungsverhältnis 1:0,5 vermittelt eine fünffach verkleinerte Abbildung des Austrittsspaltaltes auf den Empfänger.

Absorptionsküvetten bis etwa 10 cm Länge können hinter dem Eintrittsspalt oder vor dem Austrittsspalt eingesetzt werden. 20 cm-Küvetten werden zwischen Bolometer und letztem Umlenkspiegel eingesetzt.

Das gesamte Instrument ist mit Hilfe von Zeiß-Schienen auf eine 45 mm dicke Schieferplatte fest aufmontiert. Strahlerteil, Spektrometerteil und Empfängerteil sind in der in Fig. 1 angedeuteten Weise durch geschwärzte Blechgehäuse strahlungsmäßig gegeneinander abgeschirmt.

6. Verstärkung und Registrierung.

Da es sich um die Messung von Energien an der Grenze der Nachweismöglichkeit handelt, war der entscheidende Gesichtspunkt für die Auswahl und Durchbildung des benutzten Meßverfahrens die Verringerung des Einflusses folgender Störenergiequellen: a) Die durch den nicht-selektiven Empfänger mit aufgenommene Temperaturstrahlung der Bestandteile der Meßanordnung. b) Das Wärmerauschen des Empfängerwiderstandes. c) Schrot- und Funkeffekt der erforderlichen Verstärkerröhren. d) Durch Influenz oder Induktion in den Verstärker eingekoppelte Störungen durch die elektrischen Geräte in der Umgebung.

Mit Ausnahme des Widerstandsrauschens im Empfänger lassen sich diese Störungen prinzipiell durch folgende Maßnahmen ausschalten: Durch die Modulation der Meßstrahlung vor dem Eintrittsspalt des Spektrometers und die ausschließliche Verstärkung der Wechselkomponenten der vom Empfänger abgegebenen Spannung wird die Wirkung jeder unmodulierten Störstrahlung eliminiert. Die Röhrenrauscheffekte lassen sich dadurch in eine bedeutungslose Rolle drängen, daß man den Widerstand des Empfängers soweit hochtransformiert, daß er über dem äquivalenten Rauschwiderstand der Eingangsröhre liegt. Selbstverständlich wird man hier einen Röhrentyp benutzen, der einen niedrigen äquivalenten Rauschwiderstand besitzt. Von den Störfeldern elektrischer Geräte lassen sich alle elektrischen sowie hochfrequente magnetische Felder durch gutleitende Metallhüllen restlos abschirmen. Es läßt sich jedoch trotz mehrfachem Mu-Metallpanzer nicht vermeiden, daß netzfrequente Magnetfelder in dem zur Rauschanpassung erforderlichen Eingangstransformator Störspannungen induzieren. Man kann aber den Verstärker für die Modulationsfrequenz selektiv machen und damit diese Störspannungen eliminieren. Die Abschirmung des Eingangstransfor-

mators muß dann lediglich die nichtselektive erste Verstärkerstufe gegen Übersteuerung durch die Störspannungen schützen.

Das Widerstandsrauschen des Empfängers bewirkt nun in folgender Weise die Begrenzung der in gegebener Zeit erreichbaren Meßgenauigkeit: Die Änderung der mit der Frequenz ν_0 modulierten Strahlungsintensität beim Durchlaufen z.B. einer Absorptionslinie macht sich dadurch bemerkbar, daß die von der Strahlung im Empfänger erzeugte Spannung der Modulationsfrequenz ν_0 ihrerseits eine Modulation erfährt. Um eine solche amplitudenmodulierte Spannung verstärken zu können, muß der Verstärker um ν_0 herum mindestens eine Bandbreite $2 \cdot \delta\nu$ haben, wenn $\delta\nu$ die höchste mit merklichem Anteil enthaltene Komponente im FOURIER-Spektrum der mit gegebener Geschwindigkeit durchlaufenen Absorptionslinie ist¹. Die amplitudenmodulierte Spannung muß nach hinreichender Verstärkung durch einen linearen Gleichrichter demoduliert und der Momentanwert der hierdurch gewonnenen Modulationsspannung gemessen bzw. registriert werden. Die auf den Gleichrichter folgende Meßschaltung muß dann mindestens die bei $\nu = 0$ beginnende Bandbreite $\delta\nu$ besitzen. Es werde angenommen, daß diese Mindestbandbreiten sowohl vor als auch hinter dem Gleichrichter gerade realisiert seien. Vom Rausch des Strahlungsempfängers werden nun diejenigen Frequenzkomponenten, die in das Intervall $\nu_0 \pm \delta\nu$ fallen, mitverstärkt. Da sie additiv mit dem Signal auftreten, werden sie vom Gleichrichter ebenso demoduliert, wie das Signal selbst. Während ihr konstanter Anteil lediglich eine Nullpunktverschiebung in der Anzeige des Momentanwertes der Modulationsspannung bewirkt, tritt der in die Bandbreite $\delta\nu$ fallende Anteil ihres Schwankungsspektrums mit der zu messenden Änderung des Momentanwertes der Modulationsspannung in Konkurrenz. Da das Signal bei konstanter Strahlungsintensität rein monochromatisch ist, die Rauschkomponenten aber nur bei endlicher spektraler Breite eine endliche Leistung abgeben, so läßt sich das Signal-Rausch-Verhältnis durch Verringerung der Bandbreite $\delta\nu$ (und damit der anwendbaren Registriergeschwindigkeit) beliebig groß machen und umgekehrt.

Die genannten Gesichtspunkte wurden unter Verwendung früher gemachter Erfahrungen² in folgender Weise berücksichtigt:

a) Modulationsfrequenz: Da es praktisch kaum möglich ist, den Empfängerwiderstand so hoch zu transformieren, daß der Funkeffekt der ersten Verstärkerröhre ganz überdeckt wird, das Funkelrauschen aber im wesentlichen aus niederfrequenten Komponenten besteht, wäre es günstig, ν_0 entsprechend groß zu machen. Die Trägheit der thermischen

¹ In unserem vorliegenden Falle handelt es sich um Werte von $\delta\nu$ in der Größenordnung von 0,01 Hz.

² GENZEL, L., u. N. NEUROTH: Z. Physik **134**, 127 (1953).

Empfänger erlaubt dies jedoch nicht, man muß vielmehr ν_0 unterhalb von etwa 50 Hz wählen, um nicht zu sehr an Empfindlichkeit zu verlieren. Ein Trägerfrequenzverfahren, welches den Einfluß des Funkel-effektes vermeiden würde, ist hier nicht mit Vorteil anwendbar, da sich die erforderlichen geringen Bandbreiten dabei nicht erreichen lassen. Da man zur einfachen Konstanzhaltung von ν_0 den Modulator am besten mit einem Synchronmotor betreibt, aber 50 Hz selbst sowie die beiden ersten Subharmonischen vermieden werden sollten, ergab sich so eine Modulationsfrequenz von $\nu_0 = 12,5$ Hz. Die Betrachtung über die Mindestbandbreite des Meßverstärkers setzte voraus, daß ν_0 absolut

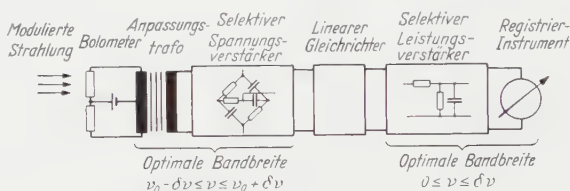


Fig. 3. Blockschaltbild des Meßverstärkers.

konstant ist. Bei der geringsten praktisch erreichten Bandbreite bedeutet dies eine Konstanz auf 10^{-4} . Da das Netz eine so hohe Frequenzkonstanz nicht besitzt, ist es erforderlich, bei derartigen Messungen den Modulatormotor z. B. durch einen Stimmgabelgenerator zu speisen.

b) Registriergeschwindigkeit: Um einen absoluten Gleichlauf von Registrierstreifen, Gitterdrehung und gegebenenfalls Spaltverstellung sicherzustellen, werden drei selbstanlaufende Synchronmotoren verwendet. Zur Anpassung der Registriergeschwindigkeit an die vorhandene Strahlungsintensität und Absorptionsliniendichte arbeitet jeder Motor über ein Schaltgetriebe.

c) Schaltung des Meßverstärkers: Das Blockschaltbild des Meßverstärkers zeigt Fig. 3. Die Selektivität der Verstärker wurde folgendermaßen erreicht: Der Spannungsverstärker ist ein siebenstufiger RC-Breitbandverstärker, bei dem in fünf Stufen alle Frequenzen außer $\nu_0 = 12,5$ Hz mit Hilfe der bekannten RC-Brückenglieder¹ sehr stark gegengekoppelt sind, und der ferner eine zusätzliche 50 Hz-Sperre enthält. Er zerfällt in einen Vor- und einen Nachverstärker; zur Messung bei großer Intensität, z. B. bei der Justierung des Spektrometers, genügt der 4stufige Vorverstärker allein. Als Eingangsröhre mit niedrigem Funkeffekt wurde auf Grund von Vergleichsversuchen die EF 14 gewählt. Die geringste erzielte Bandbreite dieses Verstärkers war 0,1 Hz.

Der Leistungsverstärker ist ein Röhrenvoltmeter in Kompensations-schaltung, in dessen hochohmigem Gitterkreis sich mit erträglichen

¹ PIEFLOW, H.: Arch. techn. Messen Z, 423 (1951).

C-Werten hohe Zeitkonstanten erreichen lassen. Zur Herstellung extremer Werte (z.B. 400 sec) wurde an dieser Stelle eine zusätzliche Röhre als Kapazitätsverstärker benutzt¹. Mit dieser Schaltung ließ sich die Bandbreite des Leistungsverstärkers nahezu beliebig klein machen².

C. Rotationsspektren des H₂O.

Die Spektren des Wasserdampfes ergeben sich, wenn man keine Maßnahmen ergreift, um die Luftfeuchtigkeit längs des Strahlenganges des Spektrometers zu beseitigen. P₂O₅-Trocknung in den einigermaßen

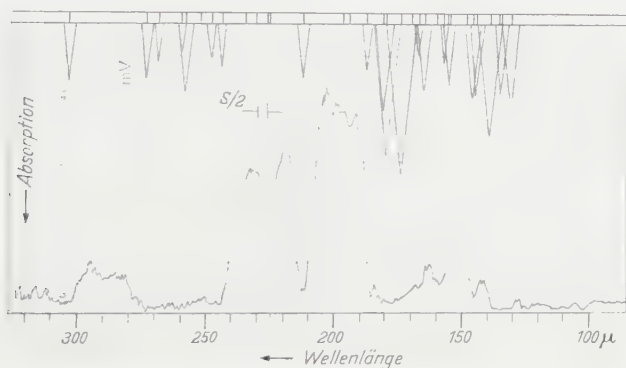


Fig. 4. H₂O-Rotationsspektrum von 140 bis 320 μ . Spaltbreite $s = 8$ mm. Registrierdauer 2h 40m. Zeitkonstante 160 sec.

dichten Abschirmgehäusen ist nicht in der Lage, die H₂O-Absorption soweit zu vermindern, daß sie bei anderen Messungen nicht mehr stört. Es ist daher zur Zeit ein Kessel im Bau, welcher das gesamte Spektrometer unter Vakuum setzen kann.

Die in den Fig. 4–8 wiedergegebenen Wasserdampfspektren sind die Grundspektren der Apparatur, d.h. die Absorption erfolgt nur durch den normalen Feuchtigkeitsgehalt der Zimmerluft.

Die Fig. 7 und 8 unterscheiden sich lediglich durch die verwendete Zeitkonstante und damit in der elektrischen Bandbreite. Da die für die Messung zur Verfügung stehende Strahlungsenergie in beiden Fällen gleich war, wird die Wirkung der Verringerung der Bandbreite durch erhöhte Zeitkonstante deutlich.

¹ ELMORE, W. C., u. M. SANDS: Electronics, Experimental Techniques, National Nuclear Energy Series, McGraw-Hill 1949.

² Um technische Einzelheiten nicht überhandnehmen zu lassen, wurde auf eine explizite Wiedergabe der Schaltbilder verzichtet. Wir sind gerne bereit, Interessenten diese Schaltungen zukommen zu lassen.

Bei der Beurteilung der Intensitätsverhältnisse innerhalb eines Spektrums ist zu berücksichtigen, daß die auf den Empfänger gelangende Intensität durch Überlagerung von Strahlercharakteristik, Gitter-

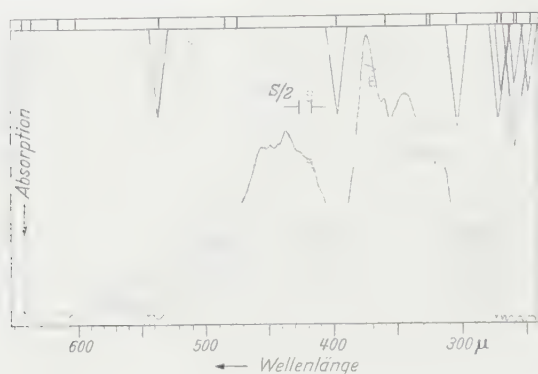


Fig. 5. H_2O -Rotationsspektrum von 250 bis $650\ \mu$. Spaltbreite $s = 9\ \text{mm}$. Registrierdauer $2\text{h } 50\text{m}$. Zeitkonstante 200 sec.

charakteristik, Durchlässigkeit der benutzten Filterkombination und Absorption des Wasserdampfes entsteht. Dabei modifiziert die Gittercharakteristik gemäß Fig. 2 die spektrale Intensitätsverteilung am stärksten.

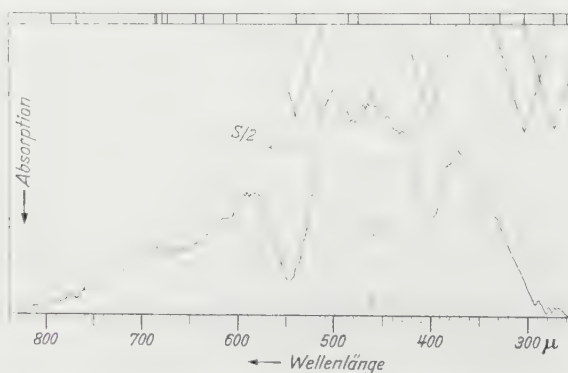


Fig. 6. H_2O -Rotationsspektrum von 300 bis $830\ \mu$. Spaltbreite $s = 20\ \text{mm}$. Registrierdauer $2\text{h } 50\text{m}$. Zeitkonstante 200 sec.

Die in den Fig. 4—8 oben eingezeichneten Dreiecke geben die theoretische Lage und mit ihrer Fläche die relative Intensität der stärksten H_2O -Linien wieder. Dabei wurde, wie vielfach üblich, der Spitzenwinkel der Dreiecke konstant gehalten und so gewählt, daß er bei der benutzten Spaltbreite eine einigermaßen äquivalente Wiedergabe der

registrierten Linien verursacht. Die oberhalb der Dreiecke eingezeichneten Striche sollen die Lage aller aus dem bekannten Termschema¹ des H_2O herauslesbaren Linien wiedergeben.

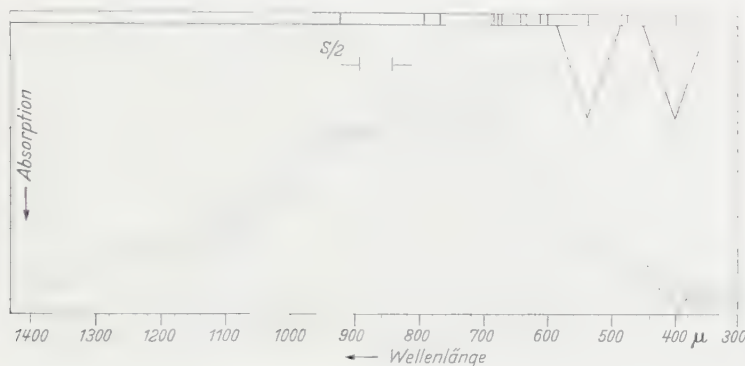


Fig. 7. H_2O -Rotationsspektrum von 400 bis 1400 μ . Spaltbreite $s = 27$ mm. Registrierdauer $3^h 40^m$. Zeitkonstante 200 sec.

Die Genauigkeit der Wellenlängenmessungen von Absorptionslinien wurde durch den Rauschuntergrund begrenzt und betrug im Mittel etwa $\pm 3\text{‰}$ der jeweiligen Wellenlänge. Bei kürzeren Wellen sind naturgemäß die Messungen etwas genauer.

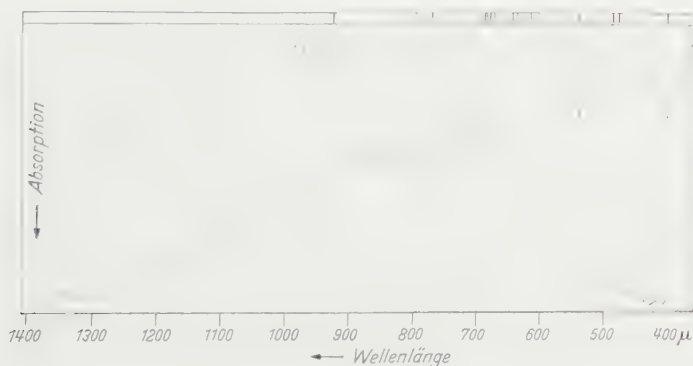


Fig. 8. H_2O -Rotationsspektrum von 440 bis 1400 μ . Spaltbreite $s = 27$ mm. Registrierdauer $3^h 30^m$. Zeitkonstante 400 sec.

Es scheint uns in diesem Zusammenhang nützlich zu sein, eine möglichst vollständige Tabelle der zu erwartenden H_2O -Linien oberhalb

¹ RANDALL, H. M., D. M. DENNISON, N. GINSBURG u. L. R. WEBER: Phys. Rev. **52**, 160 (1937). — KING, G. W., R. M. HAINER u. P. C. CROSS: Phys. Rev. **71**, 433 (1947). — LANDOLT-BÖRNSTEIN: Atom- und Molekularphysik, Teil 2, Molekeln I, S. 334 (R. MECKE).

100 μ wiederzugeben, welche aus dem Termschema bis zu Übergängen mit $J = 11$ einschließlich herauslesbar sind.

Tabelle 1. *Tabelle der Rotationslinien des H₂O oberhalb 100 μ .*

Wellen- länge μ	Fre- quenz cm ⁻¹	Übergang	Wellen- länge μ	Fre- quenz cm ⁻¹	Übergang	Wellen- länge μ	Fre- quenz cm ⁻¹	Übergang
100,9	99,11	4 ₋₁ — 5 ₋₃	148,4	67,42	5 ₊₂ — 6 ₋₄	252,6	39,60	7 ₊₄ — 8 ₊₂
101,0	99,01	1 ₀ — 2 ₊₂	151,8	65,89	9 ₊₁ — 8 ₊₃	258,1	38,74	3 ₋₁ — 3 ₊₁
101,3	98,81	5 ₀ — 6 ₋₂	154,0	64,98	10 ₊₂ — 9 ₊₄	258,2	38,69	5 ₊₃ — 6 ₋₁
104,0	96,18	6 ₀ — 6 ₊₂	156,2	64,05	3 ₋₂ — 3 ₀	260,0	38,50	2 ₊₁ — 3 ₋₁
104,4	96,08	6 ₋₆ — 6 ₋₂	156,5	63,92	4 ₊₁ — 5 ₋₁	261,8	38,22	8 ₋₇ — 7 ₋₃
104,5	96,09	6 ₋₃ — 6 ₋₁	158,0	63,32	3 ₊₂ — 4 ₋₄	262,1	38,14	11 ₊₇ — 10 ₋₃
106,0	94,42	10 ₀ — 9 ₊₂	159,2	62,81	9 ₋₈ — 8 ₋₄	269,4	37,14	0 ₀ — 1 ₀
108,1	92,52	1 ₊₁ — 2 ₊₁	160,3	62,41	5 ₋₁ — 5 ₊₁	270,7	36,96	10 ₋₆ — 9 ₀
111,8	89,50	5 ₋₄ — 5 ₋₂	166,5	60,11	7 ₋₁ — 7 ₋₃	273,2	36,64	3 ₋₃ — 3 ₋₁
112,7	88,85	7 ₊₁ — 7 ₋₁	166,9	59,97	6 ₋₄ — 6 ₋₂	303,9	32,94	1 ₀ — 2 ₋₂
112,8	88,75	4 ₊₃ — 5 ₋₃	169,8	58,90	12 ₊₆ — 11 ₊₈	312,0	32,07	4 ₊₂ — 5 ₋₂
113,7	87,97	3 ₋₃ — 4 ₋₃	170,2	58,83	6 ₋₂ — 6 ₀	326,0	30,67	9 ₊₈ — 10 ₊₆
113,8	87,90	5 ₋₂ — 5 ₀	174,8	57,27	2 ₋₁ — 3 ₋₃	328,4	30,44	3 ₊₂ — 4 ₀
116,7	85,83	10 ₋₅ — 9 ₋₁	174,8	57,24	5 ₀ — 6 ₋₃	360,0	27,80	9 ₋₆ — 8 ₋₂
116,8	85,75	7 ₋₁ — 6 ₊₁	174,9	57,20	4 ₊₁ — 5 ₋₅	398,3	25,11	2 ₋₂ — 2 ₀
118,1	84,75	9 ₋₂ — 8 ₊₂	179,6	55,71	1 ₋₁ — 2 ₋₁	476,0	21,41	9 ₊₅ — 8 ₊₇
118,4	84,51	9 ₋₄ — 8 ₀	180,5	55,41	2 ₋₁ — 2 ₊₁	485,5	20,61	4 ₊₃ — 5 ₊₁
121,8	82,14	4 ₊₁ — 4 ₋₁	187,7	53,29	4 ₋₄ — 4 ₋₂	537,7	18,60	1 ₊₁ — 1 ₋₁
123,0	81,01	9 ₋₃ — 9 ₋₅	188,1	53,17	8 ₋₁ — 9 ₋₅	601,0	16,63	7 ₊₇ — 8 ₊₃
125,7	79,64	3 ₋₂ — 4 ₋₄	190,8	52,48	6 ₊₁ — 7 ₋₅	601,0	16,63	7 ₊₆ — 8 ₊₄
126,3	79,18	8 ₀ — 8 ₋₂	194,8	51,38	5 ₊₂ — 6 ₀	615,5	16,25	6 ₋₂ — 7 ₋₆
126,8	78,91	3 ₀ — 3 ₊₂	197,3	50,64	11 ₊₅ — 10 ₊₇	636,8	15,71	4 ₊₄ — 5 ₀
128,0	78,14	7 ₋₃ — 7 ₋₅	210,5	47,49	10 ₋₈ — 9 ₋₂	643,5	15,54	5 ₊₄ — 6 ₊₂
129,0	77,56	9 ₋₁ — 9 ₋₃	213,1	46,95	5 ₋₃ — 5 ₋₁	673,2	14,87	3 ₊₃ — 4 ₋₁
131,9	75,78	10 ₋₂ — 10 ₋₄	223,4	44,79	7 ₀ — 8 ₋₆	678,8	14,73	6 ₊₅ — 7 ₊₃
132,3	75,62	4 ₋₃ — 4 ₋₁	225,7	44,37	10 ₊₄ — 9 ₊₆	685,0	14,60	5 ₊₅ — 6 ₊₁
133,7	74,88	8 ₋₃ — 7 ₋₁	226,6	44,14	5 ₊₁ — 6 ₋₃	687,3	14,54	6 ₊₆ — 7 ₊₂
134,9	74,17	5 ₋₅ — 5 ₋₃	229,0	43,70	8 ₋₁ — 9 ₋₇	769,5	13,00	10 ₋₄ — 11 ₋₈
136,4	73,34	3 ₊₁ — 3 ₊₃	231,8	43,18	7 ₋₁ — 8 ₋₅	794,5	12,59	3 ₊₁ — 4 ₋₃
138,4	72,22	2 ₋₂ — 3 ₋₂	234,7	42,63	6 ₊₃ — 7 ₊₁	926,3	10,80	4 ₀ — 5 ₋₄
143,3	69,70	8 ₋₂ — 8 ₋₄	244,1	40,96	2 ₊₂ — 2 ₀	928,0	10,78	10 ₋₇ — 9 ₋₃
145,2	68,88	4 ₋₂ — 3 ₀	247,3	40,48	9 ₊₃ — 8 ₊₅	1628	6,15	2 ₊₂ — 3 ₋₂
146,7	68,23	4 ₀ — 4 ₊₂	247,3	40,47	4 ₋₂ — 4 ₀	13481	0,721	5 ₋₁ — 6 ₋₅
147,7	67,74	11 ₊₃ — 10 ₊₅	251,4	39,81	7 ₊₅ — 8 ₊₁			

Bei verschiedenen Absorptionsstellen der wiedergegebenen Spektren ist bis jetzt noch keine Zuordnung zu bekannten Linien möglich. Das betrifft insbesondere die Absorption bei 290, 430 und 610 μ . Verschiedene andere sind ihrer Zuordnung nach deshalb unsicher, weil für die mit ihnen koinzidierenden Linien die relative Intensität bisher noch nicht berechnet wurde. Darunter fallen die Streifen bei 227,5, 360, 480, 600 bis 690 und 795 μ . Man könnte daran denken, diese zum Teil sehr schwachen Absorptionsstellen einem Resteinfluß des Spektrums 2. Ordnung zuzuschreiben. Dabei ist beachtenswert, daß ein großer Teil der angeführten Absorptionsstellen auch in den Spektren von

MCCUBBIN und SINTON¹ auftraten, obwohl dort zum Teil von der unseren sehr verschiedene Vorfilterung benutzt wurde. Bezüglich der Absorption bei $228,5\mu$, die MCCUBBIN und SINTON als zweite Ordnung deuten, sind alle Versuche fehlgeschlagen, diese durch sehr gesteigerte Vorfilterung fortzuschaffen oder auch nur abzuschwächen.

Die Durchführung der Arbeit wurde durch Mittel ermöglicht, die uns die Deutsche Forschungsgemeinschaft dankenswerterweise zur Verfügung gestellt hat. Herrn Professor Dr. M. CZERNY möchten wir für seinen ständigen fördernden Rat und die großzügige Überlassung von experimentellen Mitteln herzlich danken. Unser weiterer Dank gebührt Herrn Dipl.-Phys. G. GRAVE für die ausgezeichnete Bolometerherstellung, der Institutswerkstatt unter Leitung von Herrn N. NINGLER für die hervorragende mechanische Ausführung des Spektrometers sowie Herrn Dipl.-Phys. G. HEILMANN für den Bau eines Stimmgabelgenerators.

Frankfurt a.M., Physikalisches Institut der Universität.

¹ MCCUBBIN jr., T. K., u. W. M. SINTON: J. Opt. Soc. **42**, 113 (1952).

Spektraluntersuchungen im Gebiet um 1 mm Wellenlänge.

II. Die Rotationsspektren von HCN und H₂S.

Von

LUDWIG GENZEL und WILFRIED ECKHARDT.

Mit 6 Figuren im Text.

(Eingegangen am 26. August 1954.)

Mit Hilfe des in einer vorangehenden Arbeit¹ beschriebenen Gitterspektrometers wird ein Teil des HCN-Rotationsspektrums im Wellenlängengebiet 250 bis 700 μ und des H₂S-Rotationsspektrums im Gebiet 300 bis 1300 μ aufgenommen. Die Lage der gefundenen HCN-Linien stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa $\pm 5\%$ mit den theoretisch erwarteten Werten überein. Beim H₂S-Spektrum wird ein gewisser Anschluß an das Mikrowellengebiet durch die Linie 990 μ erreicht.

Weitere H₂S-Absorptionsstellen werden neu angegeben.

A. Einleitung.

In einer vorangehenden Arbeit¹ haben wir die Konstruktion eines registrierenden Gitterspektrometers für den Bereich des gesamten langwelligeren Ultrarot beschrieben und an Hand der Grundspektren (H₂O-Rotationsspektren) dessen Leistungsfähigkeit dargetan. Es war nun zur weiteren Prüfung des Gerätes wünschenswert, ein möglichst einfaches und gut vorausberechenbares Rotationsspektrum aufzunehmen, welches zudem noch in dem gesamten der Messung zugänglichen Spektralgebiet genügend viele Linien aufweist. In dieser Hinsicht liegt HCN-Gas mit am günstigsten. Das HCN ist unter den mehratomigen linearen Molekülen dasjenige mit dem geringsten Trägheitsmoment². Die ersten zehn Rotationslinien liegen gerade etwa zwischen 0,3 und 3 mm Wellenlänge und sind damit für Test-Spektren in diesem Übergangsbereich zwischen Ultrarot und Mikrowellen besonders geeignet. Die vorliegende Arbeit bringt Registrierungen der HCN-Linien zwischen $J=4$ und $J=11$, in einer später folgenden sollen auch die Linien mit niedrigeren J -Werten aufgenommen werden. Aus Messungen im Rotationsschwingungsspektrum³ sind die Rotationskonstanten B und D mit einer Genauigkeit bekannt, die im Augenblick im vorliegenden Spektralbereich noch nicht ganz erreicht werden kann.

¹ GENZEL, L., u. W. ECKHARDT: Z. Physik **139**, 578 (1954).

² HERZBERG, G.: Infrared and RAMAN Spectra of polyatomic molecules. Van Nostrand 1949.

³ HERZBERG, G., u. J. W. T. SPINKS: Proc. Roy. Soc. Lond. **147**, 434 (1934).

H_2S , das andere hier untersuchte Gas, ist wie H_2O ein asymmetrischer Rotator, hat also ein sehr linienreiches und kompliziertes Rotationspektrum, das aber vermöge der größeren Masse des Schwefels gegenüber dem Sauerstoff bis weit ins Mikrowellengebiet hineinreicht. So besitzt es eine Reihe kräftiger Linien zwischen 1 und 2 mm Wellenlänge, wie KING, HAINER und CROSS¹ auf Grund früherer Rechnungen aus der Analyse des Rotationsschwingungsspektrums² voraussagen konnten. Es gelang in der Tat auch kürzlich BURRUS und GORDY³, eine der vorausgesagten Linien bei 1,383 mm zu finden und deren Lage mit außerordentlicher Genauigkeit zu messen.

B. Küvetten.

Im allgemeinen wird man das zu untersuchende Gas zur Einbringung in den Strahlengang des Spektrometers in eine Küvette füllen, von der folgende Eigenschaften gefordert werden müssen: Die Abschlußfenster sollen für die Meßstrahlung möglichst geringe und nichtselektive Absorptions- und Reflexionsverluste verursachen; das Material der Fenster und der Innenwände soll nicht nur chemisch indifferent gegen das Füllgas sein, sondern das Gas soll sich auch möglichst nicht darin lösen oder hindurchdiffundieren können; die Küvette soll einem geringen inneren Überdruck standhalten und solchen Querschnitt haben, daß sie im Strahlengang nicht als Blende wirkt. Diese Forderungen werden von folgender Konstruktion weitgehend erfüllt: Ein Messingrohr ist an beiden Enden mit Gewinde zum Aufschrauben von Überwurfmuttern versehen. Diese Muttern pressen die Fensterplatten gasdicht gegen die gerillten Endflächen des Rohres. In zwei angelötete Stutzen sind Glashähne z. B. mittels Picein eingekittet⁴. Die innere Oberfläche des Messingrohres ist völlig mit Paraffin überzogen. Als Fenstermaterial hat sich im vorliegenden Spektralgebiet Lupolen⁵ von etwa 1 bis 3 mm Dicke wegen seiner ausgezeichneten Strahlungsdurchlässigkeit, seiner geringen Reflexionsverluste sowie seiner chemischen Indifferenz am besten bewährt. Es wurde jedoch eine schwache Diffusion von H_2S durch dieses Material hindurch festgestellt, die aber die Messungen nicht beeinträchtigt hat.

C. HCN-Spektrum.

Die Herstellung des HCN erfolgte durch Eintropfen von wäßriger NaCN-Lösung in H_2SO_4 . Nach anschließender Trocknung mittels konz.

¹ KING, G. W., R. M. HAINER u. P. C. CROSS: Phys. Rev. **71**, 433 (1947).

² CRAWFORD, jr., B. L. u. P. C. CROSS: J. Chem. Phys. **5**, 621 (1937). — CROSS, P. C.: Phys. Rev. **47**, 12 (1935).

³ BURRUS jr., C. A., u. W. GORDY: Phys. Rev. **92**, 274 (1953).

⁴ Araldit-Kittung ist gegenüber HCN-Einwirkung unbeständig.

⁵ Lupolen ist ein Polyäthylen der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen.

H_2SO_4 und CaCl_2 wurde das Gas in die Küvette eingeleitet. Dabei wurde die gesamte Apparatur im Wasserbad auf etwa 50°C gehalten, um Kondensation des HCN -Gases (Siedepunkt $26,5^\circ\text{C}$) zu verhindern.

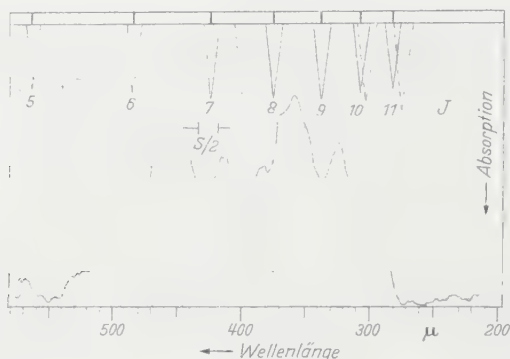


Fig. 1. HCN -Rotationsspektrum im Gebiet 250 bis 580μ . Spaltbreite $s = 15\text{ mm}$. Registrierdauer $2^h 20^m$. Zeitkonstante 200 sec. 10 cm-Küvette HCN .

Da die Aufnahme des HCN -Spektrums zunächst nur zur Verifizierung der theoretischen Lage der Rotationslinien dienen sollte, wurde der Gasdruck in der Küvette nicht gemessen, sondern nur auf Grund der

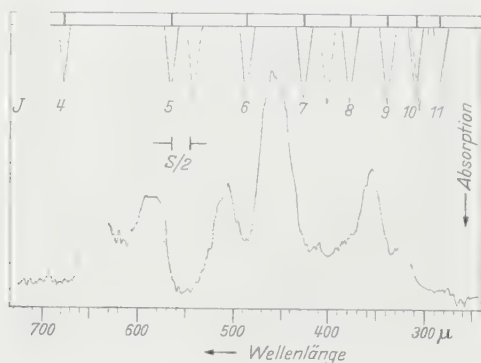


Fig. 2. HCN -Rotationsspektrum im Gebiet 270 bis 730μ . Spaltbreite $s = 15\text{ mm}$. Registrierdauer $2^h 20^m$. Zeitkonstante 200 sec. 10 cm-Küvette HCN .

Absorptionsstärke gewählt. Für weitere Messungen ist vorgesehen, den Gasdruck durch thermostatische Feinregulierung der Küvette-temperatur bei gesättigter Füllung genau einzustellen. Wegen der hohen Giftigkeit des HCN sind hierbei jedoch entsprechende Vorsichtsmaßnahmen erforderlich.

Die Fig. 1 und 2 zeigen Beispiele für die erhaltenen Spektren zwischen 250 und 700μ . Die Striche am oberen Rand der Figuren markieren die theoretische Lage der zu den beigeschriebenen J -Werten gehörigen

HCN-Linien, die berechneten Intensitäten sind durch die ausgezogenen Dreiecke angedeutet. Die gleichzeitig zu erwartenden H_2O -Linien des Grundspektrums werden durch unterbrochene Dreiecke dargestellt. Wie man sieht, ist an allen erwarteten Stellen Absorption aufgetreten, jedoch sind die Linien $J = 5, 10$ und 11 nicht von den benachbarten H_2O -Linien getrennt. Eine wesentliche Verbesserung ist hier zu erwarten, wenn der im Bau befindliche Vakuumkessel zur Verfügung steht. Tabelle 1 gibt eine Gegenüberstellung der berechneten Lage der Linien (zugrunde gelegter Wert der Rotationskonstante $B = 1,4789 \text{ cm}^{-1}$) mit den Mittelwerten aus je zwei Spektrogrammen. Die aus diesen Registrierungen entnommenen Werte wichen im Mittel um $\pm 5\%$ voneinander ab. In diese durch den Rauschuntergrund bedingte Schranke der Meßgenauigkeit fallen auch die Differenzen der gemessenen und berechneten Werte. Die Korrektur der Termwerte wegen der Zentrifugaldeformation ist kleiner als die Meßgenauigkeit und brauchte daher nicht berücksichtigt zu werden.

Tabelle 1. *Rotationslinien des HCN.*

J	$\lambda(\mu)$ Exp.	$\lambda(\mu)$ Theoret.	J	$\lambda(\mu)$ Exp.	$\lambda(\mu)$ Theoret.
4	677	676,5	8	376	375,8
5	—	563,7	9	337	338,1
6	485	483,7	10	(306)	307,6
7	422	422,8	11	(282)	281,9

D. H_2S -Spektrum.

Die Darstellung des H_2S -Gases geschah in der üblichen Weise durch Einwirkung von Salzsäure auf Schwefeleisen. Vor dem Einleiten in die Küvette wurde das Gas durch P_2O_5 getrocknet. Es hat sich herausgestellt, daß für genügend starke Absorption eine Küvette von 10 cm Länge ausreicht, die bei Atmosphärendruck durch Luftverdrängung vollständig mit H_2S -Gas gefüllt ist. Als Abschlußfenster der Küvette dienten, wie schon erwähnt, Platten aus 3 mm dickem Lupolen.

Die Messung umfaßte die Spektralbereiche, wie sie mit den Echelette-Gittern 625, 833,3 und 1250 μ erhalten werden konnten, also etwa von 300 bis 1400 μ . In den Fig. 3—6 sind Beispiele der erhaltenen Registrierungen wiedergegeben, wobei das Spektrogramm der Fig. 5 sich dahingehend von dem der Fig. 4 unterscheidet, daß das sonst zur Vorfilterung benutzte Vinidur (1 mm, vgl. Arbeit I) hier fortgelassen wurde. Wie diesbezügliche Registrierungen des Grundspektrums zeigten, ist diese schwächere Vorfilterung (2 mm Paraffin-Ruß-Gemisch, nullte Ordnung Echelette-Gitter 625 μ) knapp ausreichend, bringt aber dafür den Vorteil einer erheblichen Intensitätserhöhung mit sich. Im übrigen wurden die aus Arbeit I ersichtlichen Filterkombinationen verwendet.

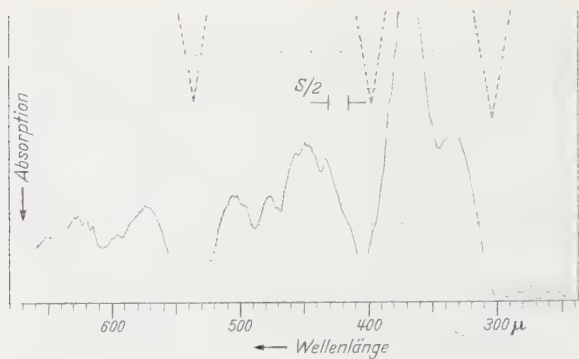


Fig. 3. H_2S -Rotationsspektrum im Gebiet 300 bis 670 μ . Spaltbreite $s = 15$ mm. Registrierdauer 2h 40m. Zeitkonstante 200 sec. 10 cm-Küvette H_2S .

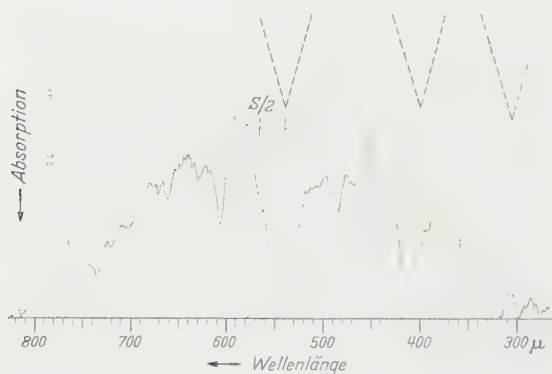


Fig. 4. H_2S -Rotationsspektrum im Gebiet 300 bis 800 μ . Spaltbreite $s = 20$ mm. Registrierdauer 2h 40m. Zeitkonstante 200 sec. 10 cm-Küvette H_2S .

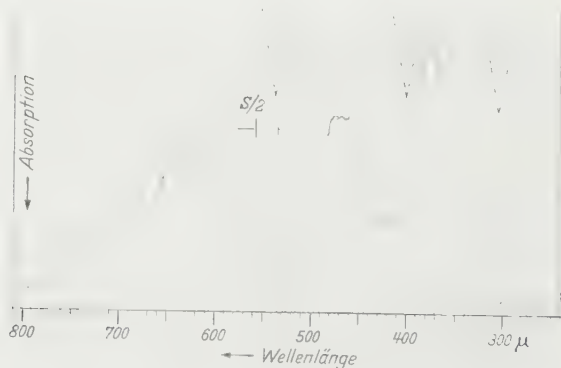


Fig. 5. H_2S -Rotationsspektrum im Gebiet 300 bis 800 μ . Spaltbreite $s = 15$ mm. Registrierdauer 2h 40m. Zeitkonstante 200 sec. 10 cm-Küvette H_2S .

Leider fallen wieder einige der intensivsten Rotationslinien des H_2S in die Nähe der kräftigen H_2O -Linien bei 398 und 538 μ , so daß dort Erkennbarkeit und Messung erschwert werden. Trotzdem ließ sich auf Grund mehrerer Registrierungen auch dort eine größere Zahl von

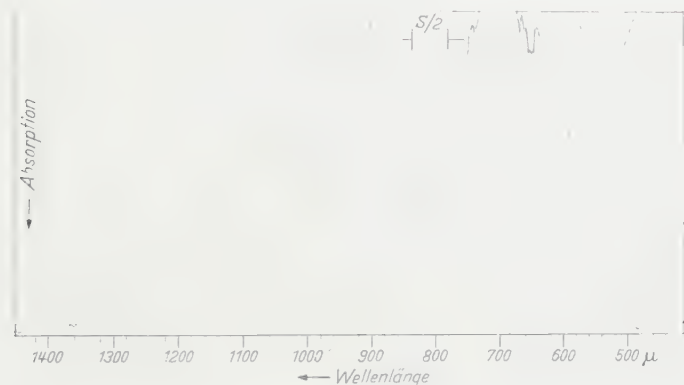


Fig. 6. H_2S -Rotationsspektrum im Gebiet 500 bis 1400 μ . Spaltbreite $s = 27$ mm. Registrierdauer $3\frac{1}{2} 10^3$ sec. Zeitkonstante 400 sec. 10 cm-Kuvette H_2S .

Absorptionsstellen einigermaßen reproduzierbar ausmessen, die dem H_2S zugeordnet werden müssen. In Tabelle 2 sind in der ersten Spalte alle aufgefundenen Absorptionstreifen wiedergegeben; die mit einem Kreuz gekennzeichneten beanspruchen größere Sicherheit als die restlichen und

Tabelle 2. Rotationslinien des H_2S .

$\lambda(\mu)$ Exp.	Zuordnung		$\lambda(\mu)$ Exp.	Zuordnung	
	$\lambda(\mu)$ Theoret.	Übergang		$\lambda(\mu)$ Theoret.	Übergang
993 + {	999	$6_{-4} - 5_{+2}$	550	?	?
	990	$3_{+3} - 3_{+1}$			
837	?	?	535 {	533,0	$7_{+3} - 7_{+1}$
				524,0	$3_{+2} - 3_0$
809 + {	808,0	$3_{+1} - 3_{-1}$	512	511,8	$5_{+5} - 5_{+3}$
	806,5	$4_{+2} - 4_0$			
	803,0	$8_{-3} - 7_{+5}$	487 + {	495,0	$8_{+4} - 8_{+2}$
775	772,5	$3_{-2} - 2_{+2}$		486,0	$5_{+1} - 5_{-1}$
755 +	756,5	$2_0 - 2_{-2}$	468 +	471,0	$7_{+5} - 7_{+3}$
732	729,5	$5_{+3} - 5_{+1}$	446 {	456,5	$4_{+3} - 4_{+1}$
716	?	?		447,0	$4_0 - 4_{-2}$
700	701,0	$4_{+4} - 4_{+2}$	436	436,4	$2_{-2} - 1_0$
665	661,8	$0_0 - 1_0$	418	419,0	$3_{-1} - 3_{-3}$
626 {	631,0	$5_{+5} - 6_{-3}$	403 + {	407,8	$2_{-1} - 1_{-1}$
	622,7	$6_{-5} - 5_{-1}$		398,5	$3_0 - 3_{-2}$
603 +	600,5	$6_{+4} - 6_{+2}$	344 + {	348,2	$6_{+3} - 6_{+1}$
				344,0	$6_{+5} - 6_{+3}$
				339,5	$7_{+1} - 7_{-1}$

stellen Mittelwerte aus je fünf Registrierungen dar. Ihre Genauigkeit ergibt sich aus der Streuung der Messungen infolge des Rauschuntergrundes der Spektren und beträgt etwa $\pm 5\text{‰}$ ¹. Mit der zweiten und dritten Spalte der Tabelle 2 wird eine Zuordnung der Absorptionsstreifen zu den Rotationsübergängen des Schwingungsgrundzustandes versucht, die man aus dem Termschema des H₂S von CRAWFORD und CROSS² herauslesen kann. Danach darf man sagen, daß innerhalb der Meßgenauigkeit die Lage der erwarteten Linien bestätigt wird. Allerdings sind einige Liniengruppen offenbar nicht getrennt und treten lediglich durch ihren Absorptionsschwerpunkt in Erscheinung. Das ist insbesondere der Fall an den Stellen 535, 487, 446, 403 und 344 μ . Andere Absorptionsstellen sind ersichtlich keinem H₂S-Rotationsübergang zuzuordnen, so z. B. bei 716 und 550 μ . Auch hier erwarten wir eine Klärung und nicht unwesentliche Steigerung der Genauigkeit bei der Evakuierung des Spektrometers.

Für die freundliche Überlassung der Lupolen- und Vinidurplatten danken wir der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, und insbesondere Herrn Dr. W. BRÜGEL.

Frankfurt a. Main, Physikalisches Institut der Universität.

¹ Die unter den Spektren eingezeichneten Wellenlängenskalen können nur als roher Anhaltspunkt gewertet werden.

² CRAWFORD jr., B. L., u. P. C. CROSS: J. Chem. Phys. **5**, 621 (1937). — CROSS, P. C.: Phys. Rev. **47**, 12 (1935).

Einkristalle und pn -Schichtkristalle aus Silizium*.

Von

H. KLEINKNECHT und K. SEILER.

Mit 17 Figuren im Text.

(Eingegangen am 17. Juli 1954.)

Es wird ein Ofen zur Herstellung von Einkristallen und pn -Schichtkristallen nach dem CZOCHRALSKI-Verfahren beschrieben. Spektralanalysen und Widerstandsmessungen ermöglichen eine Abschätzung der Verunreinigungen und ihrer Mischungskoeffizienten. Gleichstromkennlinien und Kapazitäten der pn -Kristalle werden bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Spannungsabhängigkeit der Kapazität liefert ein lineares Störstellenprofil. Die gemessenen Diffusionsspannungen sowie die Neigungen der Flußkennlinien entsprechen einer Abweichung der Trägerdichten am Sperrschichttrand vom BOLTZMANNschen Gesetz in der Form $\exp [U/(kT/e + 14 \text{ mV})]$. Die Sperrströme weichen von der SHOCKLEYSchen pn -Theorie wesentlich ab: sie zeigen keine Sättigung, eine zu kleine Temperaturabhängigkeit und sind mehr als drei Größenordnungen zu groß. Dies kann erklärt werden durch die Annahme von Haftstellen, sog. Traps, die als Rekombinationszentren im SHOCKLEY-READschen Sinne wirken. Man findet, daß dann die wirklichen Trapniveaus 0,04 V oberhalb oder unterhalb der Bandmitte liegen. Ein Anstieg der Kapazität nach tiefen Frequenzen hin ermöglicht eine Abschätzung für die Trapdichte zu $\approx 6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und für den Wirkungsquerschnitt der Traps zu $\approx 10^{-17} \text{ cm}^2$.

1. Einleitung.

In den letzten Jahren hat sich mehr und mehr das Germanium als ideales Beispiel für einen elektronischen Halbleiter herausgestellt. Insbesondere die Untersuchungen an Germanium-Einkristallen waren sowohl für die Erforschung der Festkörpereigenschaften wie auch des Gleichrichter Verhaltens von pn -Schichtkristallen bahnbrechend. Eine der besten Bestätigungen für die gewonnenen Vorstellungen war zweifellos die Übereinstimmung zwischen der Theorie von SHOCKLEY [25] und den Messungen an pn -Gleichrichtern aus Germanium. Es lag deshalb nahe, diese Vorstellungen auch an Silizium zu prüfen.

Auch im Hinblick auf die technische Anwendung, war es erstrebenswert, Gleichrichter aus Silizium herzustellen, da Germanium bei erhöhter Betriebstemperatur eigenleitend wird und seine Gleichrichter- und Transistoreigenschaften verliert (z. B. für $10 \Omega \text{cm}$ -Germanium bei 85°C), während das für Silizium mit seinem größeren Bandabstand ($1,12 \text{ eV}$

* Die vorliegende Arbeit ist die erweiterte Form einer Dissertationsarbeit von H. KLEINKNECHT (Stuttgart, Juli 1953). Vorveröffentlichungen über Teile aus §2, 3 und 4 erfolgten im Sommer 1952 [16], [17] und aus §5, 6 und 7 am 1. 5. 54 (Tagung der Physikalischen Gesellschaft, Stuttgart).

gegenüber 0,75 eV) erst bei höheren Temperaturen eintritt (für 10 Ω cm-Silizium erst bei etwa 230° C).

Die Erfahrungen mit Germanium lehrten, daß als brauchbares Material für grundsätzliche Messungen wie für technische Anwendungen nur Einkristalle in Frage kommen. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit zunächst die Zucht von Einkristallen unternommen und daran die Störstoffmischung untersucht.

Es sei jedoch gleich hier darauf hingewiesen, daß diese Kristalle noch relativ niederohmig waren. Inzwischen wurde die Reinigungs- und Schmelzmethode von S. MÜLLER [19] weiter entwickelt. Außerdem ist von KECK und GOLAY [13] das tiegelfreie Zonenschmelzen vorgeschlagen worden (s. hierzu auch [14], [5], [19] und [15]).

Hinzufügen von Fremdstoffen während des Ziehvorgangs lieferte p - n -Übergänge, deren elektrisches Verhalten gemessen wurde.

Über das gleiche Sachgebiet wurde gleichzeitig auch in den Bell-Laboratorien in USA. gearbeitet [29], [1], [21], [22]. Es werden jedoch von dieser Seite keine näheren Angaben über die Kristallzuchtapparatur gemacht, so daß eine kurze Beschreibung unseres Ziehofens angebracht erscheint. Bezüglich des elektrischen Verhaltens befassen sich die dortigen Arbeiten vorwiegend mit dem sog. ZENER-Gebiet, wogegen wir auf das Gebiet mittlerer Sperrspannungen, auf das Flußgebiet und auf das Wechselstromverhalten eingehen und dieses mit der SHOCKLEYSchen p - n -Theorie [25] vergleichen wollen.

2. Herstellung der Einkristallstäbe.

Die bei TORREY-WHITMER [31], S. 309, beschriebenen Schmelzverfahren und eigene Voruntersuchungen zeigten, daß das Silizium im Tiegel oder Schiffchen immer polykristallin erstarrt, weil die Tiegelwand keimbildend wirkt. Um Einkristalle zu erhalten, wurde deshalb das CZOCHRALSKI-Verfahren [3] angewandt, mit dem schon bei Germanium erstmals von TEAL und LITTLE [30] Einkristalle erzeugt wurden. Über diese Methode wurde an anderer Stelle schon berichtet [16].

Der verwendete Ziehofen ist im einzelnen in Fig. 1 wiedergegeben. Er besteht aus Eisen, hängt in einem Topf mit Kühlwasser (nicht mitgezeichnet) und wird von Wasserstoff mit leichtem Überdruck durchströmt (Zu- und Ableitungen sind ebenfalls nicht mitgezeichnet). Der Deckel trägt verschiedene Quarzrohransätze, die verschiedene Keime und gezogene Siliziumstäbe aufnehmen können, so daß aus einer Tiegelfüllung bei geeigneter Neigung des ganzen Ofens mehrere Stäbe hintereinander gezogen werden können. Da Siliziumpulver beim Schmelzen stark zusammenfällt, mußte der Tiegel nach dem Aufschmelzen der ursprünglichen Füllung mit neuem Siliziumpulver nachgefüllt werden. Dies geschah durch ein Quarzrohr, das beweglich durch den Deckel geführt ist. Das einkristalline Wachstum wird sehr oft durch Zwillingsbildung gestört. Als Störungskeime wirken fast immer kleine, auf der Schmelze schwimmende Schlackenteilchen. Deshalb wurde die Oberfläche der Schmelze vor Eintauchen des Keimes sorgfältig mit einem beweglich durch den

Deckel geführten Quarzstab „abgefischt“. Gegenüber Erschütterungen erwies sich das Einkristallwachstum jedoch als völlig unempfindlich; irgendwelche diesbezügliche Maßnahmen (wie z. B. bei MALSCH und DEHMELT [18]) waren nicht nötig. Während des Ziehens mußte der Kristall laufend durch das Einblickrohr beobachtet und bei gleichbleibender Ziehgeschwindigkeit (10 cm/Std) durch Regeln des Heizstromes die gewünschte Kristalldicke eingestellt werden.

Das flüssige Silizium (Schmelzpunkt 1414°C) zeigt eine starke Aggressivität gegen fast alle Stoffe, so daß nur Quarz als einigermaßen brauchbares Tiegelmateriale in Frage kommt. Graphittiegel waren in kürzester Zeit durchreagiert; handelsübliche Keramiktiegel waren zu unrein.

In dem beschriebenen Ofen war die Erzeugung von p - n -Schichten sehr einfach: Während des Ziehens eines n -Kristalls wurde in die Schmelze durch das oben erwähnte Quarzrohr eine genau berechnete Menge von hoch Borlegiertem Silizium eingeworfen. Ähnliche p - n -Übergänge wurden auch durch Eintauchen eines n -Kristalles in eine p -Schmelze und umgekehrt erzeugt. Diese letzteren p - n -Schichtkristalle sind jedoch in der Regel polykristallin im Gegensatz zu den Einwurf- p - n -Kristallen.

Die fertigen Kristallstäbe lassen sich in kochender Natronlauge ätzen, wodurch die kristalline Struktur gut sichtbar wird. Über die kristallographischen Eigenschaften dieser Stäbe wurde andernorts [16] schon berichtet (s. aber auch [5]).

3. Verunreinigungen und ihre Entmischung.

Als Ausgangsmaterial wurde vorwiegend ein grobkörniges Siliziumpulver von E. Merck, Darmstadt, von mäßiger Reinheit verwendet (etwa 10^{-2} bis 10^{-3} Gewichtsteile Ca; 10^{-4} bis 10^{-5} Al, Fe, Mg, Mn und Cu; 10^{-5} bis 10^{-6} Ti und B). Tabelle 1 gibt das Ergebnis der Spektralanalyse („Q 24“, Spaltbreite 0,015 mm, Stickstoffschutzgas, Pfeilsticker-Abreißbogen, drei Zündungen je sec mit Tastverhältnis 1:5, 10 min Belichtung); die römischen Ziffern beziehen sich auf die Intensität der Spektrallinien und sind ein ungefähres Maß für die Konzentrationen¹.

Man sieht, daß alle nachgewiesenen Elemente abgesehen von Bor bevorzugt in die flüssige Phase gehen, d. h., daß ihr Verteilungskoeffizient

¹ Für die spektralanalytischen Arbeiten haben wir Herrn Dipl.-Phys. C. KELLER zu danken.

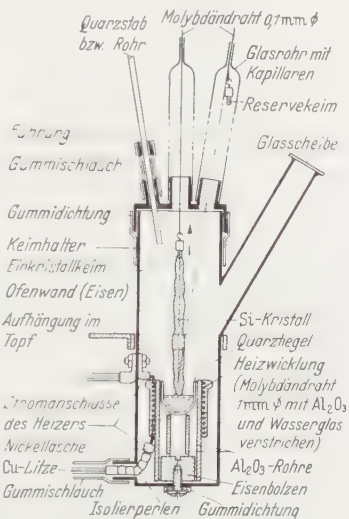


Fig. 1. Silizium-Ziehofen.

Tabelle 1. Spektralanalyse längs eines Siliziumstabes (I = letzte Linien schwach
V = auch andere

	Ausgangs-				
	Ca V	Al III	Fe III	Cu II	Mg III
Einkristall S 201					
Abstand vom Anfang					
3 mm	I	I	I	I	I
30 mm	I	I	I	0—I	0—I
60 mm	I—II	I	I—II	I	I
90 mm	I	I	I—II	I	I
120 mm	I	I	I—II	?	I—II
150 mm	0—I	I	I—II	I	I
180 mm	II—III	II—III	III	III	II—III
210 mm	III	III	IV	III—IV	III
235 mm	V	V	V	IV	III—IV

$\alpha = N_K/N_S$ (N_K Konzentration im Kristall, N_S Konzentration in der Schmelze bei Gleichgewicht zwischen beiden) kleiner als 1 ist (wie weiter unten gezeigt wird, hat dagegen Bor ein $\alpha > 1$).

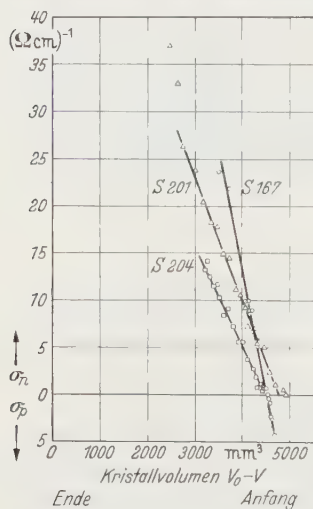


Fig. 2. Leitfähigkeitsverlauf einiger Siliziumstäbe.

Die elektrische Leitfähigkeit gemessen mit der üblichen Potentialsondenmethode im ersten Drittel dreier Siliziumstäbe zeigt Fig. 2. Auf der Abszisse ist das Kristallvolumen aufgetragen (Nullpunkt am zuletzt erstarrten Teil des Stabes). S 201 und S 204 sind aus oben erwähntem Merck-Silizium gezogen und zeigen in ihrer ganzen Länge n -Typ, S 167 ist aus unreinerem Ausgangsmaterial und zeigt p -Gebiet, Inversionszone und n -Gebiet.

Bei langsamer Ziehgeschwindigkeit gilt die Entmischungsformel für die Konzentration eines Fremdstoffes im Kristall

$$N_K = \alpha N_0 \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{\alpha-1} \quad (1)$$

die schon von GULLIVER [7], SCHEUER [23] und R. N. HALL [8] angegeben wurde (s. auch DÜRR, JAUMANN und SEILER [4]). Hierbei ist N_0 die ursprüngliche Störstoffkonzentration des Ausgangsmaterials, V_0 das Gesamtvolumen, V das Volumen des bereits erstarrten Teiles. In dem vorliegenden Material überlagern sich die Entmischungen verschiedener Fremdstoffe. Wir können als eine rohe Näherung jedoch mit nur je einer Art von Donatoren und Akzeptoren rechnen, denn bei verschiedenen Donator- und Akzeptorarten werden in der Nähe der Inversionszone nur diejenigen bestimmend sein, deren α am nächsten bei 1 liegt. Dann ist bei n -Typ die Leitfähigkeit

$$\sigma = e \mu_n (N_d - N_a) \quad (2)$$

erkennbar; II = gut erkennbar; III = stark sichtbar; IV = sehr stark sichtbar; Linien stark sichtbar).

material					Substanz auf Kohleelektroden
Mn II-III	Ti 0-I	B 0-I	Cr	Be	
		I			Bogen zwischen je zwei Si-Stücken Erstarrungsrichtung ↓
		I			
		I			
		I			
		I			
		I			
II	I	I	0-I	II	
III	II-III	I	I-II	II-III	
IV	III-IV	?	II-III	II-III	

wo e die Elementarladung, μ_n die Elektronenbeweglichkeit ist und wo N_d und N_a , die Dichten von Donatoren und Akzeptoren durch eine Gl. (1) gegeben sind. Die Tatsache, daß in Fig. 2, in der die Leitfähigkeit über dem Volumen ($V_0 - V$) dargestellt ist, Gerade erscheinen, ist nur verträglich mit einem Verteilungskoeffizienten der Akzeptoratome zu $\alpha_d \approx 2$. Mit diesem Wert kann aus den gemessenen σ -Werten des Bereiches kleiner ($V_0 - V$)-Werte, d.h. weit von der Inversionszone weg $N_d = N_a + \sigma/(e\mu_n)$ und damit aus (1) der Verteilungskoeffizient der Donoratome zu $\alpha_d \approx 0,3$ abgeschätzt werden. Diese beiden Verteilungskoeffizienten sind nun bestimmten Elementen der Tabelle 1 zuzuordnen. Davon sind Aluminium und Bor als Akzeptoren bekannt, wovon ersteres nach dem Ende zu sehr stark entmischt und deshalb im Anfangsteil des Kristalls keine Rolle spielt. So kommt also Bor in Frage. Dies konnte durch einen speziellen Vergleich mit stark Bor-dotiertem Material bestätigt werden. Nach Weiterentwicklung der Schmelzverfahren wurde von S. MÜLLER [19] die Entmischung von Bor-dotiertem und im übrigen reinerem Material noch einmal gemessen und ein Wert $\alpha = 1,4$ gefunden. Die Übereinstimmung ist befriedigend, wobei vermutlich MÜLLERS Wert wegen der kleineren „Untergrund“-Leitfähigkeit genauer ist.

Der Wert $\alpha_d = 0,3$ läßt sich keinem der nachweisbaren Elemente zuordnen. Legierungsversuche mit Kupfer und Eisen zeigten keinen wesentlichen Einfluß auf die Leitfähigkeit. Langwierige Versuche, durch Wiedereinschmelzen der hochohmigen Teile entmischter Kristalle zu Donator-armem Silizium zu gelangen, blieben erfolglos. Es ist indessen möglich, daß vom Tiegel, vom Heizer oder von der Gasatmosphäre her laufend Donatoren in die Schmelze gelangen. Letzteres wurde im Rahmen der Untersuchungen von S. MÜLLER dadurch erhärtet, daß längeres Tempern des flüssigen Siliziums in Wasserstoffatmosphäre eine Zunahme der n -Leitfähigkeit ergab, während derselbe Versuch in Argon keine wesentliche Änderung brachte. Ob allerdings der Wasserstoff selbst in gelöstem Zustand Donatoren bildet oder durch Bildung von Boranen der Schmelze Bor entzieht oder ob beides gleichzeitig eintritt, konnte noch nicht entschieden werden.

4. Gleichstromkennlinien von *pn*-Schichten und Vergleich mit der *pn*-Theorie von SHOCKLEY.

Die Sperrströme von Silizium-*pn*-Schichten sind bei kleinen Spannungen um zwei bis drei Größenordnungen kleiner als bei Germanium.

Sie sind außerordentlich empfindlich gegen Nebenschlüsse an der Oberfläche, die durch Wasserhäute oder andere Verunreinigungen verursacht

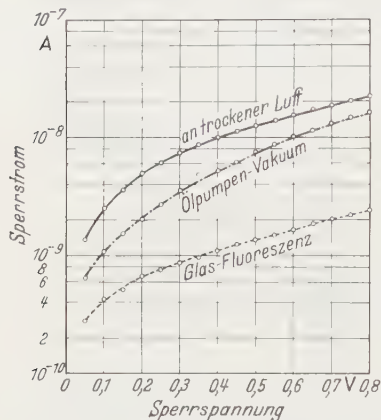


Fig. 3. Abhängigkeit des Sperrstroms einer p - n -Schicht vom Vakuum.

werden können. Deshalb wurden bei den folgenden Messungen die p - n -Stücke abgeätzt, in Glaszellen eingelötet und diese auf etwa 10^{-4} Torr ausgepumpt, was recht gut reproduzierbare Werte ergab. Als Beispiel wird in Fig. 3 der Einfluß dieser Maßnahme auf die Sperrkennlinie gezeigt. Die Glaszellen konnten in verschiedene Temperaturbäder getaucht werden. Die Temperatur wurde direkt an der Probe thermoelektrisch gemessen. Statische Strom-Spannungs-Kennlinien eines Exemplares sind in den Fig. 4–6 dargestellt.

Der Flußstrom (Fig. 4) steigt im Bereich von etwa fünf Größenordnungen

exponentiell mit der Spannung an. Dies entspricht qualitativ der SHOCKLEYSchen Gleichrichterformel [25]

$$I = I_0 \left(e^{\frac{U}{kT}} - 1 \right) \quad (3)$$

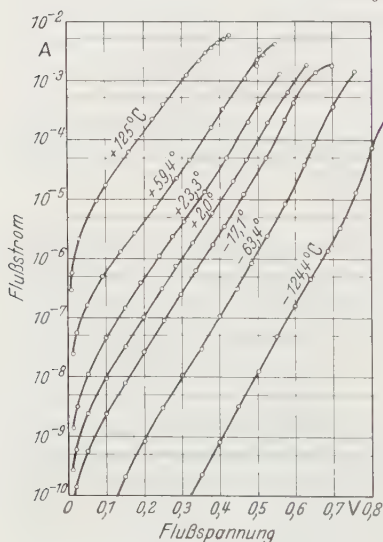


Fig. 4. Flußkennlinien einer p - n -Schicht.

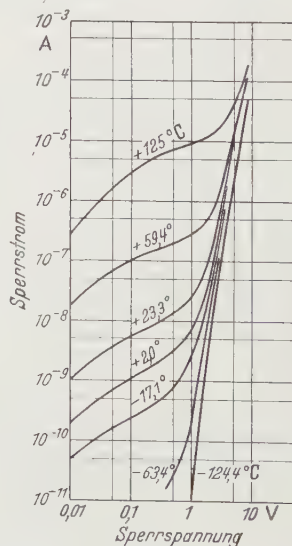


Fig. 5. Sperrkennlinien einer p - n -Schicht (doppeltlogarithmisch).

(I ist die Stromdichte, U die Spannung, kT/e das Voltäquivalent der Temperatur). Die Geraden in Fig. 4 liefern jedoch Werte für $\frac{dU}{d \ln I}$,

die größer als kT/e sind. Fig. 8 zeigt die Temperaturabhängigkeit dieses Differentialquotienten für drei Exemplare. Als Mittelwert ergibt sich daraus $\frac{dU}{d \ln I} = \frac{kT}{e} + 14 \text{ mV}$. Die Flußkennlinien erfüllen also an Stelle von (3) mit guter Näherung die Gleichung

$$I = I_0 \left(e^{\frac{U}{kT/e + 14 \text{ mV}}} - 1 \right). \quad (4)$$

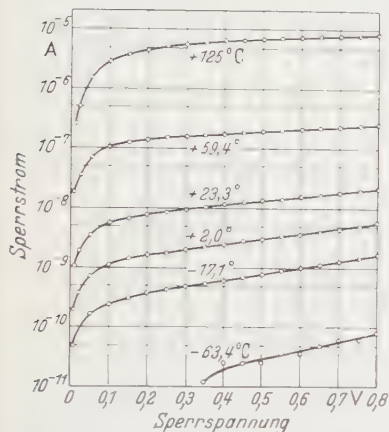


Fig. 6. Sperrkennlinien einer p n -Schicht bis 0,8 V (halblogarithmisch).

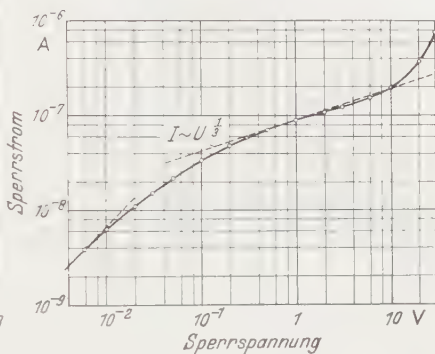


Fig. 7. Sperrkennlinie eines hochohmigen p n -Kristalls (Zimmertemperatur).

Die Sperrströme (Fig. 5 und 6) zeigen keine Sättigung, wie das aus Gl. (3) zu erwarten wäre, sondern einen Anstieg, der in weitem Bereich exponentiell geht und mit zunehmender Spannung in den temperatur-unabhängigen sog. ZENER-Strom übergeht. Dieser starke Stromanstieg wurde von MCKAY und McAFEE [12] als Elektronenvervielfachung durch Stoß gedeutet. Aber auch an hochohmigeren Silizium- p n -Kristallen, bei denen die ZENER-Spannung höher liegt, ist keine Sättigung festzustellen. Dies ist z.B. bei dem Kristall der Fig. 7 zu erkennen¹; auch bei den Kennlinien der amerikanischen Autoren [12], [22] tritt keine Sättigung auf.

Die Größe I_0 ist nach der SHOCKLEYSchen p n -Theorie:

$$I_0 = e n_i^2 \left(\frac{kT}{e} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{n_n} \left(\frac{\mu_p}{\tau_p} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{p_p} \left(\frac{\mu_n}{\tau_n} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5)$$

(n_i ist die Eigenleitungsdichte, n_n die Elektronenkonzentration im n -Gebiet, p_p die Löcherkonzentration im p -Gebiet, τ_p und τ_n die

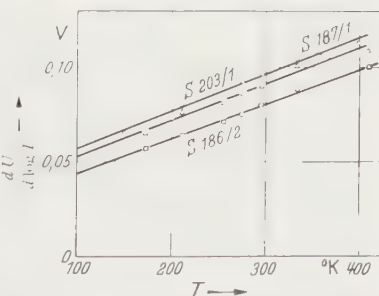


Fig. 8. Temperaturabhängigkeit der Neigung der Flußgeraden von drei p n -Schichten.

¹ Diese p n -Schicht wurde von Herrn Dipl.-Phys. S. MÜLLER hergestellt und uns dankenswerterweise zur Messung überlassen.

Rekombinationszeiten für Löcher und Elektronen). τ_p und τ_n wurden beiderseits der pn -Schicht nach der GOUCHERSchen Methode [6] bestimmt, ebenso ergeben sich die Trägerdichten n_n und p_p aus Widerstandsmessungen. Damit kann I_0 berechnet und mit der Messung, d.h. mit einem geeignet definierten Meßwert verglichen werden. Wir wählen den Stromwert, der sich durch Extrapolation der Geraden von Fig. 4 und 6 auf $U=0$ ergibt. In Tabelle 2 sind beide Werte für verschiedene pn -Kristalle bei Zimmertemperatur angeführt. Die Werte der untersten Reihe beziehen sich auf §7.

Tabelle 2.

	S 191/1	S 203/1
I_0 aus (5)	$5,1 \cdot 10^{-11}$ Amp/cm ²	$4,4 \cdot 10^{-11}$ Amp/cm ²
I_0 Fluß	$1,6 \cdot 10^{-7}$ Amp/cm ²	$1,0 \cdot 10^{-7}$ Amp/cm ²
I_0 Sperr	$1,1 \cdot 10^{-7}$ Amp/cm ²	$0,9 \cdot 10^{-7}$ Amp/cm ²
I_0 aus (29)	$0,4 \cdot 10^{-7}$ Amp/cm ²	$1,0 \cdot 10^{-7}$ Amp/cm ²

Die gemessenen Ströme (2. und 3. Zeile) sind demnach um mehr als drei Größenordnungen größer, als sie aus der SHOCKLEY-Formel folgen.

Nach Gl. (5) soll I_0 im wesentlichen exponentiell von der Temperatur abhängen:

$$I_0 \sim n_i^2 \sim \exp\left(-\frac{E_{i0}}{kT/e}\right), \quad (6)$$

wobei E_{i0} der temperaturunabhängige Teil des Bandabstandes ist. Fig. 9 zeigt zwar exponentiellen Verlauf für I_0 ; man findet jedoch als Mittelwert aus Fluß- und Sperrichtung von drei Kristallen an Stelle von $E_{i0}=1,12$ V etwa die Hälfte, nämlich 0,60 V.

Die Abweichungen von der SHOCKLEYschen Theorie [25] sind also folgende:

1. Anstieg der Flußkennlinien: $\frac{kT}{e} \rightarrow \frac{kT}{e} + 14$ mV;
2. Sperrstrom zeigt keine Sättigung;
3. I_0 um $3^{1/2}$ Größenordnungen zu groß;
4. $E_{i0} \rightarrow 0,60$ V statt 1,12 V.

5. Wechselstromverhalten der pn -Schichten.

Mit Hilfe einer Wechselstrombrücke mit Überlagerungsverstärker wurden bei verschiedenen Sperrvorspannungen, verschiedenen Frequenzen und verschiedenen Temperaturen (unter Vakuum wie in §4)

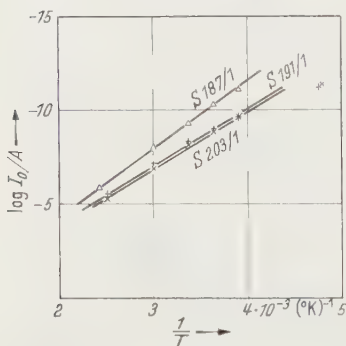


Fig. 9. Temperaturabhängigkeit des auf $U=0$ extrapolierten Sperrstromes von drei pn -Schichten.

die Impedanzen der pn -Schichten gemessen¹. Fig. 10 und 11 zeigen Wirkleitwert $1/R$ und Kapazität C bei Vorspannung Null für verschiedene

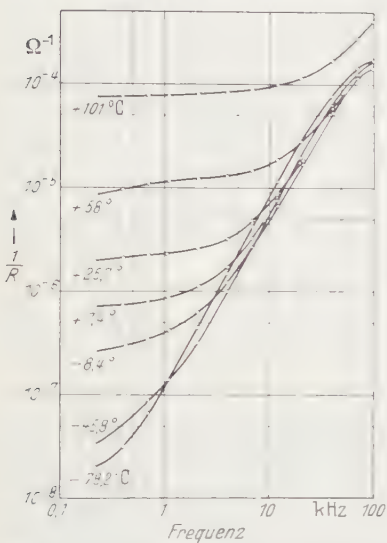


Fig. 10. Frequenzabhängigkeit der Wirkleitwerte einer pn -Schicht bei Vorspannung Null.

Temperaturen in Abhängigkeit von der Frequenz f . Fig. 12 zeigt die Kapazität eines anderen Kristalls bei Zimmertemperatur für verschiedene Sperrspannungen. Die Nullpunktsleitwerte (Fig. 10) weichen,

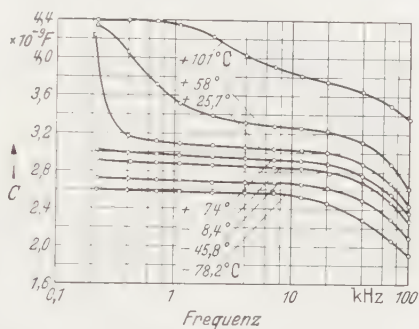


Fig. 11. Frequenzabhängigkeit der Kapazität einer pn -Schicht bei Vorspannung Null.

wie aus dem Gleichstromverhalten nicht anders zu erwarten war, ebenfalls wesentlich von der SHOCKLEY-Theorie ab. Es fällt auf, daß die Kurven verschiedener Temperaturen alle in denselben Ast mit $1/R \sim f^n$ einmünden, wobei im Mittel $n \approx \frac{3}{2}$ ist. Die Kapazität ist (für Nullpunkt und Sperrgebiet) im wesentlichen frequenzunabhängig, d.h. sie wird durch die Kapazität der Raumladungszone selbst bestimmt (SCHOTTKY-Kapazität) und nicht durch die frequenzabhängige, dynamische Kapazität der injizierten Minoritäten. Das ist verständlich, weil die Dichte derselben bei Silizium um den Faktor 10^5 kleiner ist als bei Germanium. Der Anstieg nach niedrigeren Frequenzen hin, der insbesondere bei höheren Temperaturen auftritt, wird in §6 zu erklären versucht.

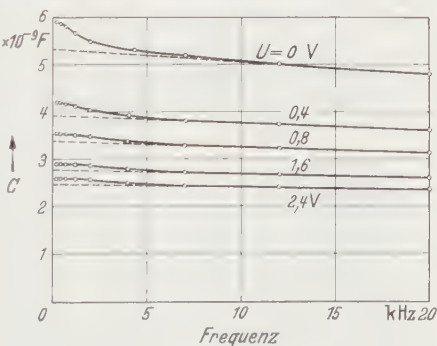


Fig. 12. Frequenzabhängigkeit der Kapazität einer pn -Schicht bei verschiedenen Sperrspannungen (Zimmertemperatur).

¹ Dieser Meßplatz, über den an anderer Stelle berichtet wird, wurde von Herrn Dipl.-Phys. W. BÖSENBERG gebaut. Wir danken ihm für Beratung bei der Messung.

Das *Störstellenprofil* läßt sich aus der Spannungsabhängigkeit dieser SCHOTTKY-Kapazität (bei einer mittleren Frequenz) bestimmen. In Fig. 13 ist $1/C^3$ (gemessen bei 10 kHz) über der Sperrspannung U aufgetragen. Die Meßpunkte liegen für alle Temperaturen sehr gut auf Geraden.

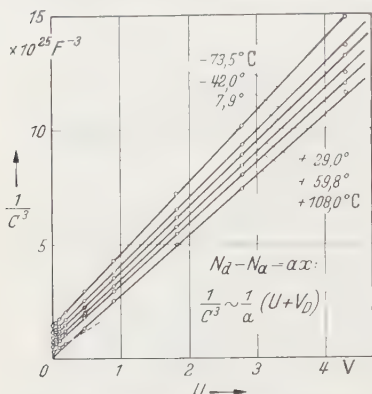


Fig. 13. Abhängigkeit der Kapazität einer pn -Schicht von der Sperrspannung bei 10 kHz.

Es bedeutet F die Fläche, ϵ die Dielektrizitätskonstante und V_D die Diffusions- oder Schleusenspannung, d. h. die Potentialdifferenz, die bei Stromlosigkeit an der pn -Schicht liegt (s. Fig. 14b). Aus der Neigung der Geraden kann a ermittelt werden; als Abszissenabschnitt ergibt sich V_D . Die Sperrschichtdicke $W = 2x_m$ kann direkt nach der Kondensatorformel

$$C = \frac{\epsilon F}{8\pi x_m} \quad (9)$$

berechnet werden (s. [24]).

Dieser lineare Übergang entsteht durch Diffusion von Bor im eben noch heißen aber schon erstarrten Material nach dem Einwurf. In Fig. 14a ist der im ersten Moment vorhandene abrupte Übergang gestrichelt gezeichnet. Durch Diffusion entsteht dann die ausgezogene Kurve, deren Nullpunktstangente als erste Näherung Gl. (7) liefert¹. Tabelle 3 gibt für drei pn -Schichtkristalle die Werte der in Fig. 14a erklärten Größen an. Dabei ist a aus den Geraden der Fig. 13 gemittelt; x_m bezieht sich auf Zimmertemperatur ($U=0$); die Spalte N_i wird in §7 besprochen.

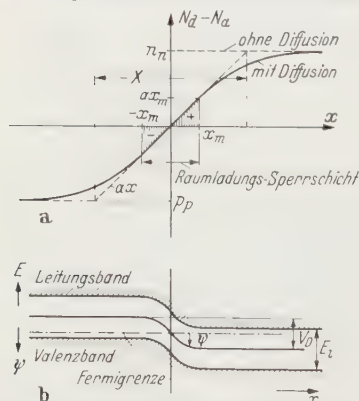


Fig. 14 a u. b. Störstellendichte und Potentialverlauf längs eines pn -Überganges bei Vorspannung 0.

[†] Um unnötige Vorzeichen zu vermeiden ist hier [im Gegensatz zu Gl. (3) und (4)] $+U$ eine Sperrspannung.

¹ Aus den Größen p_p , n_n , a und der Diffusionskonstanten für Bor in Silizium läßt sich die wirksame Diffusionszeit abschätzen. Verwendet man für die Diffusionskonstante am Siliziumschmelzpunkt den Wert von Bor in Germanium am Ger-

Tabelle 3.

	a/cm^{-4}	x_m/cm	X/cm	$a x_m/\text{cm}^{-3}$	N_t/cm^{-3}
S 203/1	$3,33 \cdot 10^{21}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{16}$	$6,5 \cdot 10^{15}$
S 187/1	$1,08 \cdot 10^{22}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{16}$	$5,2 \cdot 10^{15}$
S 191/1	$1,27 \cdot 10^{22}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{16}$	$6,8 \cdot 10^{15}$

Wir betrachten nun die *Diffusionsspannungen* V_D , die sich als Abszissenabschnitt in Fig. 13 ergeben: Die Potentialverteilung $\Psi(x)$ bei $U=0$ (Fig. 14b) berechnet sich nach der POISSON-Gleichung

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -\frac{4\pi e}{\epsilon} a x \quad (10)$$

was (mit $\Psi|_{x=0}=0$) für $x=x_m$ auf

$$\Psi_m = \frac{4\pi e}{3\epsilon} a x_m^3 = \frac{V_D}{2} \quad (11)$$

führt. Andererseits ist am Rand der Sperrschicht die Elektronendichte (gleich der Störstellendichte $N_d - N_a = a x_m$) durch die BOLTZMANN-Gleichung mit $\Psi_m = V_D/2$ bestimmt:

$$a x_m = n_i e^{\frac{e V_D}{2 k T}} \quad (12)$$

Aus (11) und (12) kann x_m eliminiert und V_D allein als Funktion von a und T berechnet werden. Man erhält für V_D über T eine Gerade:

$$V_D = E_{i0} - \left(E_{i1} - \frac{2k}{e} \ln \frac{a x_m}{N_e} \right) T, \quad (13)$$

wo $E_{i0} - E_{i1} T = 1,12 - 3 \cdot 10^{-4} T$ (in eV, wenn T in $^\circ\text{K}$) der Bandabstand (vgl. PEARSON und BARDEEN [20]) und N_e die Entartungsdichte ist. x_m hängt vermöge Gl. (11) schwach von V_D ab, so daß der Klammerausdruck von (13) nahezu konstant ist. In Fig. 15 sind die nach Gl. (13) berechneten und die aus Fig. 13 zu entnehmenden Diffusionsspannungen für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Die theoretischen und experimentellen Geraden haben etwa dieselbe Neigung, in ihrem Betrag weichen jedoch die Werte beträchtlich von der Theorie ab und zwar bei beiden Exemplaren um denselben Wert.

Da Gl. (11) durch die Geraden der Fig. 13 sehr gut bestätigt ist, muß die Ursache hierfür in Gl. (12) bzw. (13) gesucht werden. Bei der

maniumschmelzpunkt ($D = 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ [2]), so erhält man im Mittel Werte $t \approx 1 \text{ sec}$. Aus Temperaturmessungen wären $t \geq 10 \text{ sec}$ zu schätzen. Die Ursache dieser Diskrepanz ist noch ungeklärt.

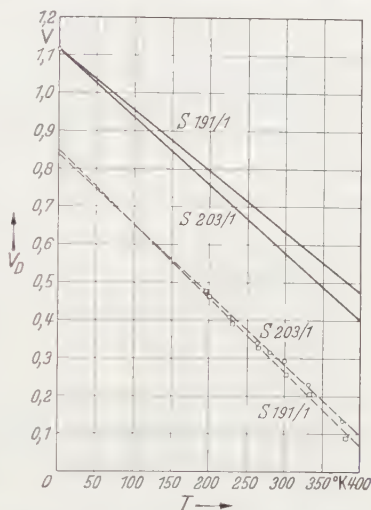


Fig. 15. Temperaturabhängigkeit der Diffusionsspannungen zweier p n -Schichten. Ausgezogene Linien: gerechnet nach Gl. (13). Gestrichelte Linien: aus Kapazitätsmessungen.

Gleichstromflußkennlinie (§ 4) war $\frac{kT}{e}$ durch $\frac{kT}{e} \pm 14 \text{ mV}$ zu ersetzen. Wir versuchen das auch hier durch den Ansatz:

$$V_D = E_{i0} - E_{i1} T + 2 \left(\frac{kT}{e} + c \right) \ln \frac{ax_m}{N_g} \quad (14)$$

und bestimmen c durch Vergleich mit den experimentellen Kurven (Fig. 15). Es ergibt sich in überraschender Übereinstimmung $c = 14,5 \text{ mV}$. In der Ableitung der SHOCKLEYSchen Formel (3) steckt (als Randbedingung der Löcherdiffusionsgleichung bei $x = x_m$) ebenfalls die BOLTZMANNsche Gleichgewichtsformel (12), so daß es verständlich ist, daß die Größe $c = 14 \text{ mV}$ hier wie dort in Erscheinung tritt. Ohne weiteres ist jedoch nicht zu verstehen, warum das Gleichgewicht am Sperrschichtrand in dieser Weise und unabhängig von der Temperatur und der Vorspannung von der BOLTZMANN-Gleichung abweichen soll.

6. Annahme von Haftstellen („Traps“).

Die stufenförmige Erhöhung der Kapazität bei tiefen Frequenzen in Fig. 11 legt den Gedanken nahe, daß bei Anlegen einer Wechselfspannung innerhalb der Sperrschicht zusätzliche Ladungsverschiebungen auftreten, deren Trägheit mit höherer Temperatur abnimmt. Wir wollen deshalb die Annahme machen, daß das Material Haftstellen, sog. Traps enthält, d.h. irgendwelche Gitterfehler oder Fremdatome, die in der Lage sind, Elektronen bzw. Löcher mit einer gewissen Bindungsenergie festzuhalten. Mit dieser Annahme wird es gelingen, sowohl obige Kapazitätserhöhung als auch die Abweichung des Sperrstromes von der Theorie zu erklären.

Die Existenz derartiger Traps im Silizium ist schon vielfach von anderer Seite vermutet worden. HAYNES und HORNBECK [9] schließen aus einem langsamen zeitlichen Abklingen der Photoleitfähigkeit nach Beendigung der Belichtung auf Elektronentraps mit einer Bindungsenergie von 0,57 bzw. 0,79 eV. Die tief liegenden Donatoren im golddotierten Silizium von TAFT und HORN [28] lassen sich auch als Löchertraps auffassen mit einer Bindungsenergie von 0,79 eV. Nach der Erzeugung sehr hoher Stromverstärkungen bei Silizium-Punktkontakt-Transistoren durch JACOBS, MATTHEI und BRAND [11] gewinnt der SITTNERSche Trapmechanismus [27] auch für Silizium Bedeutung. JACOBS und Mitarbeiter berechneten damit die Bindungsenergie für Elektronentraps in p -Silizium zu 0,27 eV und die Trapdichte zu 10^{16} cm^{-3} . McAFEE [12] hat vorgeschlagen, den erhöhten Sperrstrom in Siliziumgleichrichtern auf die Generation an Traps in der Sperrschicht nach SHOCKLEY und READ [26] zurückzuführen.

Derartige Traps sind als erlaubte Energiezustände innerhalb der Bandlücke zu behandeln. Ihre Besetzung mit Elektronen ist im Gleichgewichtsfall durch die FERMI-Funktion $f(E)$ gegeben.

Zunächst soll auf das *Kapazitätsverhalten* bei tiefen Frequenzen eingegangen werden. Hierzu ist die Potentialverteilung unter dem Einfluß

der Trapladungen zu berechnen. Um für das prinzipielle Verständnis die Rechnung nicht unnötig zu erschweren, wollen wir zwei diskrete Trapniveaus für Elektronen symmetrisch zur Bandmitte annehmen (Fig. 16a), d.h. um Ψ_1 unterhalb bzw. oberhalb der Mitte, die Trapdichte N_t sei örtlich konstant. Bezüglich der Trapbesetzung soll die FERMI-Funktion durch die abrupte Funktion angenähert werden. Dann wird die Raumladung durch Fig. 16c wiedergegeben. (Beim Potentialverlauf in Fig. 16b ist die Wirkung der Traps nicht gezeichnet.)

Das Problem ist symmetrisch; wir haben die beiden Gebiete $0 < x < x_1$ und $x_1 < x < x_m$ mit den POISSON-Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} &= -\frac{4\pi e}{\varepsilon} ax \\ \text{und} \quad \frac{d^2 \Psi}{dx^2} &= -\frac{4\pi e}{\varepsilon} (ax - N_t) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Dazu kommen die Randbedingungen:

$$\left. \begin{aligned} x=0: \quad \Psi &= 0 \\ x=x_1: \quad \Psi &= \Psi_1 \text{ und } \frac{d\Psi}{dx} \text{ stetig} \\ x=x_m: \quad \Psi &= \Psi_m = \frac{kT}{e} \times \\ &\times \ln \frac{ax_m - N_t}{n_i} \text{ und } \frac{d\Psi}{dx} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Beim Anlegen einer kleinen Spannung dU ändert sich x_m und x_1 und damit die Gesamtladung $dQ = e(ax_m - N_t) dx_m + eN_t dx_1$. Es ist dann nach SCHOTTKY [24] die angelegte Spannung

$$dU = 2(4\pi e/\varepsilon) [(ax_m - N_t) x_m dx_m + N_t x_1 dx_1]$$

damit wird die Kapazität

$$C = \frac{dQ}{dU} = C_0 \frac{1 + \frac{N_t}{ax_m - N_t} \frac{dx_1}{dx_m}}{1 + \frac{N_t}{ax_m - N_t} \frac{x_1}{x_m} \frac{dx_1}{dx_m}}, \quad (17)$$

wo C_0 die Kapazität ohne Traps nach Gl. (9) ist. Der Differentialquotient dx_1/dx_m ist nun aus dem Gleichungssystem (15) und (16) zu berechnen:

In Fig. 17b ist der Potentialverlauf bei der Spannung dU dargestellt. Die ursprüngliche FERMI-Grenze φ ist in die beiden Quasi-FERMI-Potentiale φ_n und φ_p aufgespalten (Definition und Verlauf dieser Potentiale in der Sperrschicht, s. 25). Für die Elektronenbesetzung der Traps gilt streng genommen ein weiteres Quasi-FERMI-Potential φ_t , das zwischen φ_n und φ_p liegt. Die Elektronenbesetzung der Traps und damit φ_t wird durch die Zahl der Übergänge pro Sekunde zwischen beiden Bändern und dem Trapniveau bestimmt. Die Theorie dieser Rekombination über Traps wurde von SHOCKLEY und READ [26] ausgearbeitet. Aus der dortigen

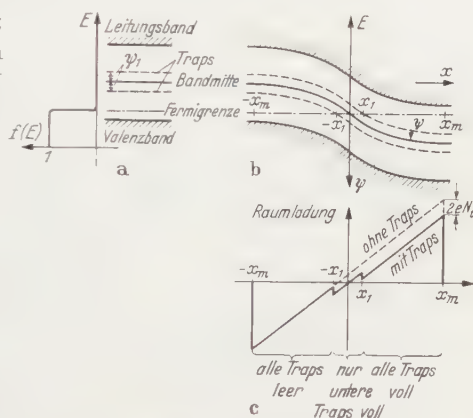


Fig. 16 a—c. FERMI-Funktion, Bändermodell und Ladungsverteilung einer p n -Schicht mit Traps bei Vorspannung Null.

Gl. (4.2) geht hervor, daß an der Stelle x_1 für $\Psi_1 > kT/e > 0$ $\varphi_t \approx \varphi_n$ ist¹. Für das Trapniveau unterhalb der Mitte ($\Psi_1 < 0$) ist dann $\varphi_t \approx \varphi_p$.

Damit ist nach Fig. 17b $\Psi_{x_1} = \Psi_1 + dU/2$, andererseits ist $\Psi_m = V_D/2 + dU/2$, so daß $d\Psi_{x_1}/dx_m = d\Psi_m/dx_m$. Nach längerer Zwischenrechnung ergibt sich

$$\frac{dx_1}{dx_m} = \frac{(ax_m - N_t)}{N_t \left[\frac{ax_1}{2N_t} \left(\frac{x_m}{x_1} + 1 \right) - 1 \right]} \quad (18)$$

und in (17) eingesetzt

$$C = C_0 \frac{1}{1 - \frac{2N_t}{ax_m} \frac{1 - x_1/x_m}{1 + x_1/x_m}}. \quad (19)$$

Da $x_m > x_1$ ist, wird die gefundene Zusatzkapazität verständlich. Die Berechnung der Trapdichte nach Gl. (19) soll in §7 erfolgen.

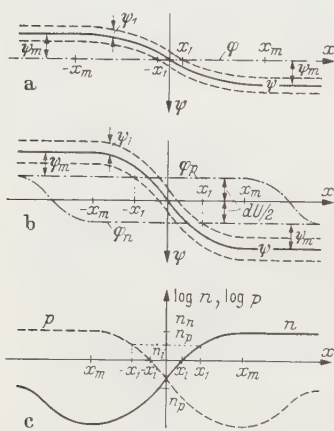


Fig. 17 a—c. Potentialverlauf und Trägerdichte längs einer pn -Schicht (mit Traps). a Spannung Null; b und c Sperrspannung U .

Diese Traps wirken aber nicht nur durch ihre Raumladung auf die Sperrschicht, sondern sie können auch als Rekombinationszentren für den höheren Sperrstrom verantwortlich gemacht werden. Die Vorstellungen und Rechnungen von SHOCKLEY und READ [26] führen nämlich dazu, daß (auch bei homogener Trapdichte) im trägerverarmten Gebiet der Sperrschicht die Rekombination und Generation wesentlich größer werden kann. Damit ist die Voraussetzung der ursprünglichen pn -Theorie [25], wonach wegen der geringen Dicke der Sperrschicht die Rekombination und Generation in derselben gegenüber dem Diffusionsgebiet vernachlässigt werden kann,

nicht mehr erfüllt. Im Gegenteil, es kann der Sperrstrom durch die Generation innerhalb der Raumladungsschicht maßgebend bestimmt werden.

Um dies abzuschätzen, greifen wir auf die Gln. (4.4), (4.5) und (5.4) von SHOCKLEY und READ [26] zurück. Es ist die Netto-Generationsrate,

$$^1 (4.2): \quad 1 / \left[1 + \exp(E_t - \varphi_t) / \frac{kT}{e} \right] = \left(\frac{n}{\tau_n} + \frac{p_1}{\tau_p} \right) / \left(\frac{n + n_1}{\tau_n} + \frac{p + p_1}{\tau_p} \right)$$

$\tau_p \approx \tau_n$ und $n \gg p$ (n -Seite) führt auf

$$\exp \left[(\varphi_t - E_t) / \frac{kT}{e} \right] = \exp \left[(\varphi_n - E_t) / \frac{kT}{e} \right] + \exp \left[-2\Psi_1 / \frac{kT}{e} \right].$$

Bei $x = x_1$ ist $\varphi_t = E_t$:

$$\varphi_t - \varphi_n = -\frac{kT}{e} \ln \left[1 - \exp \left(-2\Psi_1 / \frac{kT}{e} \right) \right] \approx \frac{kT}{e} \exp \left(-2\Psi_1 / \frac{kT}{e} \right) < \frac{kT}{e}.$$

d.h. die Zahl der pro Volumen- und Zeiteinheit erzeugten minus der rekombinierten Löcher-Elektronenpaare, im stationären, nicht entarteten Fall:

$$G = \frac{n_i^2 - p n}{\tau_p (n + n_1) + \tau_n (p + p_1)}. \quad (20)$$

n_1 und p_1 sind die Gleichgewichtsdichten der Elektronen und Löcher für den Fall, daß das FERMI-Niveau in das Trapniveau fällt.

$$n_1 = n_i e^{\frac{\psi_1}{kT/e}} \quad \text{und} \quad p_1 = n_i e^{-\frac{\psi_1}{kT/e}}; \quad (21)$$

τ_p und τ_n sind die Lebensdauern außerhalb der Sperrschicht.

Wir wollen jetzt von der Voraussetzung der zwei symmetrisch um die Mitte liegenden Trapniveaus absehen, können aber den Generationsstrom für jedes Trapniveau getrennt berechnen, da die Beeinflussung zweier verschiedener Trapniveaus wegen der außerordentlich geringen Dichte der Traps vernachlässigt werden kann.

Der Ort eines Generationsprozesses stellt einen Quellpunkt für Elektronenstrom und Löcherstrom dar. Da jedoch Löcher durch das Feld in entgegengesetzter Richtung von diesem Punkt weggesaugt werden wie Elektronen, ist die Forderung der Quellfreiheit des elektrischen Stromes erfüllt. Aus demselben Grund dürfen wir die Generation eines Paares in bezug auf den elektrischen Strom nur einfach rechnen, z.B. nur den Strom des entstandenen Elektrons; das gleichzeitig entstehende Loch setzt nur den Stromfaden des Elektrons nach rückwärts fort.

Fig. 17c stellt die Dichteverteilung bei Sperrspannung dar; die Größe $x_1 > x_i$ ist für ein Trapniveau oberhalb der Mitte eingezeichnet; hierfür ist $n_1 \gg p_1$. Für ein Niveau unterhalb der Mitte ist x_1 mit $-x_1$ zu vertauschen, wegen der Symmetrie des Problems ändert sich dabei am Strom nichts. x_i ist die Stelle x , an der $n = n_i$ ist; bei Sperrspannung ist immer $x_i > 0$.

Wir teilen die Sperrschicht in fünf Bereiche ein:

1. $-x_m < x < -x_1$: $n \ll n_i < n_1$, $p \gg n_1$; dort ist die Netto-Generationsrate

$$G_1 = \frac{n_i^2 - p n}{p \tau_n}.$$

2. $-x_1 < x < -x_i$: $n \ll n_i < n_1$, $p \ll n_1$

$$G_2 = \frac{n_i^2 - p n}{n_1 \tau_p}.$$

3. $-x_i < x < +x_i$: n , $p \ll n_i < n_1$

$$G_3 = \frac{n_i^2}{n_1 \tau_p}.$$

4. $+x_i < x < +x_1$: $p \ll n_i < n_1$, $n \ll n_1$

$$G_4 = \frac{n_i^2 - n p}{n_1 \tau_p}.$$

5. $+x_1 < x < +x_m$: $p \ll n_i < n_1$, $n \gg n_1$

$$G_5 = \frac{n_i^2 - n p}{n \tau_p}.$$

Aus φ_n ergibt sich die Dichte der Elektronen und aus φ_p die der Löcher:

$$n = n_i e^{\frac{\Psi - \varphi_n}{kT/e}}; \quad p = n_i e^{\frac{\varphi_p - \Psi}{kT/e}}. \quad (22)$$

Damit wird wegen des waagrechten Verlaufes von φ_n und φ_p † (s. Fig. 17b)

$$n_i^2 - pn = n_i^2 \left(1 - e^{\frac{\varphi_p - \varphi_n}{kT/e}}\right) = n_i^2 \left(1 - e^{-\frac{U}{kT/e}}\right) \dagger\dagger, \quad (23)$$

wo U die Sperrspannung ist. $n_i^2 - pn$ hängt also innerhalb der Sperrschicht nur von U ab und ist unabhängig von x . Deshalb ist wegen $p \gg n_1$ (im Gebiet 1.) und weil τ_p und τ_n von gleicher Größenordnung sind, $G_1 \ll G_2$ und entsprechend $G_5 \ll G_4$. G_1 und G_5 können also im Stromausdruck vernachlässigt werden. Es ist der Generationsstrom:

$$I_G = e \int_{-x_1}^{-x_i} G_2 dx + e \int_{-x_i}^{+x_i} G_3 dx + e \int_{+x_i}^{+x_1} G_4 dx \dagger\dagger \quad (24)$$

und darin die Ausdrücke für G mit Gl. (23) eingesetzt:

$$I_G = \frac{2e n_i^2}{n_1 \tau_p} \left[(x_1 - x_i) \left(1 - e^{-\frac{U}{kT/e}}\right) + x_i \right] \dagger\dagger. \quad (25)$$

Wir interessieren uns für den „Sättigungsstrom“ und setzen $U > kT/e$. Man erhält:

$$I_0 = \frac{2e n_i^2}{n_1 \tau_p} x_1. \quad (26)$$

Für den Generationsstrom aus verschiedenen Trapniveaus erhält man:

$$I_0 = 2e n_i^2 \left[\frac{1}{\tau_p} \left(x_1 + \frac{x'_1}{n'_1} + \dots \right) + \frac{1}{\tau_n} \left(\frac{x''_1}{p'_1} + \frac{x'''_1}{p'''_1} + \dots \right) \right]. \quad (27)$$

Die Glieder mit dem Faktor $1/\tau_p$ stammen von den Traps oberhalb der Mitte, die mit $1/\tau_n$ von denen unterhalb der Mitte der Bandlücke. Die x_1 sind alle von derselben Größenordnung, während die n_1 nach Gl. (21) stark von Ψ_1 abhängen. Es werden also nur diejenigen Trapniveaus für den Strom wesentlich sein, die am nächsten bei der Bandmitte liegen.

Die Trapdichte N_t kommt in der Stromformel (27) nicht explizite vor; sie ist jedoch implizite in τ_p und τ_n enthalten. Nach SHOCKLEY und READ [26] [Gl. (3.4), (3.5) und (5.4)] ist nämlich

$$\frac{1}{\tau_n} = \frac{N_t}{N_e} \int_{E_c}^{\infty} e^{\frac{E_c - E}{kT}} v(E) A N(E) dE. \quad (28a)$$

† Wie bei SHOCKLEY [25], S. 465 gezeigt ist, wird die Gestalt von φ_n und φ_p durch Generation nicht geändert. Den Sperrschichtfeldern gelingt es leicht, die entstehenden Minoritäten abzuführen, ohne daß sich die Konzentrationen ändern.

†† Siehe Fußnote zu Gl. (8)! In Gl. (24) und (25) ist $+I_G$ ebenfalls ein Sperrstrom.

E_c Energie des unteren Bandrandes, $N(E)$ Zustandsdichte, $v(E)$ Elektronengeschwindigkeit, A Wirkungsquerschnitt der Traps.

Zu diesem Integral tragen nur die Elektronen kleiner Energie bei, so daß $v(E)$ klassisch, d.h. gleich $(2/m)^{\frac{1}{2}} \cdot (E - E_c)^{\frac{1}{2}}$ gerechnet werden kann (m ist die effektive Masse); dann erhält man

$$\tau_n = \frac{1}{A N_t} \frac{1}{2} \left(\frac{\pi m}{2 k T} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (28b)$$

Ist τ_n und N_t getrennt bestimmt worden, so kann daraus A berechnet werden.

7. Vergleich mit dem Experiment.

Um zu quantitativ vergleichbaren Abschätzungen zu kommen, wollen wir von jetzt ab wieder wie bei der Kapazitätsberechnung annehmen, daß zwei Trapniveaus symmetrisch zur Mitte vorhanden sind. Diese Annahme ist praktisch nicht sehr einschneidend, wie wir anschließend an Gl. (27) gezeigt haben. (27) wird dann unter Verwendung von (21) zu

$$I_0 = 2 e n_i \left(\frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_n} \right) x_1 e^{-\frac{\Psi_1}{kT/e}} \sim e^{-\frac{\Psi_1 + E_{i0,2}}{kT/e}}. \quad (29)$$

In §4 fanden wir $I_0 \sim \exp \left(-\frac{0,60 \text{ V}}{k T e} \right)$. Dieses ursprünglich unverständliche *Temperaturverhalten* von I_0 ist damit geklärt. Wir können jetzt Ψ_1 bestimmen: $\Psi_1 = 0,60 \text{ V} - E_{i0}/2 = 0,04 \text{ V}$.

Um Formel (29) weiter zu prüfen, muß x_1 bestimmt werden. Zur Vereinfachung der Rechnung soll als Näherung mit dem Potentialverlauf ohne Traps gearbeitet werden, d.h. $N_t \ll a x_m$. Daß diese Näherung erlaubt ist, geht aus der Tatsache hervor, daß die Kapazität (Fig. 11) für nicht zu tiefe Frequenzen der Gl. (8) entspricht; d.h. die Traps beeinflussen, wenn sie nicht selbst periodisch umgeladen werden die Kapazität und deshalb auch den Potentialverlauf in der Sperrschicht nicht merklich. Nach SHOCKLEY [25] ist dann

$$3 \left(\frac{x}{x_m} \right) - \left(\frac{x}{x_m} \right)^3 = 2 \frac{\Psi}{\Psi_m}. \quad (30)$$

Für $x = x_1$ ist

$$\frac{\Psi}{\Psi_m} = \frac{\Psi_1 - \frac{U}{2}}{V_D + \frac{U}{2}}. \quad \dagger$$

x_1 und damit I_0 hängen somit von U ab, es ergibt sich *keine Sättigung*, wie es auch in §4 gefunden wurde. Die rechte Seite von (30) wird bei

† Siehe Fußnote zu Gl. (8).

großem U konstant, und zwar gleich 2; damit geht x_1 gegen x_m ; es wird also wegen (11)

$$I \sim U^{\frac{1}{2}}.$$

Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Sperrkennlinien hochohmiger p - n -Kristalle, wie die Neigung $\frac{1}{2}$ des Kurvenstücks unterhalb des ZENER-Anstieges in Fig. 7 zeigt. Auch an den amerikanischen Kennlinien [22], [12] läßt sich das $U^{\frac{1}{2}}$ -Gesetz sehr gut bestätigen.

Mit Gl. (29) kann auch der *Absolutbetrag von I_0* berechnet werden. τ_p und τ_n sind getrennt gemessen (s. §4). Mit $\Psi_1 = 0,04$ V und V_D aus Fig. 15 kann x_1/x_m berechnet werden. Die so erhaltenen Zahlenwerte sind in Tabelle 2 eingetragen. Die Übereinstimmung mit den Meßwerten ist verglichen mit den starken Abweichungen der einfachen p - n -Theorie sehr befriedigend. Da das Ergebnis von Gl. (29) stark von Ψ_1 abhängt, ist diese Übereinstimmung gleichzeitig eine Bestätigung für die Richtigkeit des Wertes Ψ_1 , der davon unabhängig ermittelt wurde.

Schließlich kann noch Gl. (19) mit dem Experiment (z. B. Fig. 11) verglichen und daraus die *Trapdichte N_t* berechnet werden: die relative Höhe der Stufe im Kapazitätsverlauf (Fig. 11 und 12) bei niedrigen Frequenzen ist nach (19)

$$\frac{C - C_0}{C} = \frac{2N_t}{a x_m} \frac{1 - x_1/x_m}{1 + x_1/x_m}. \quad (34)$$

Da wir gesehen haben, daß x_1/x_m mit zunehmendem U gegen 1 geht, ist die Abnahme von $(C - C_0)/C$ mit U , die in Fig. 12 dargestellt ist, verständlich.

Infolge der Störeffekte durch beginnenden ZENER-Strom erweist sich aber das Gebiet höherer Spannungen für quantitative Überlegungen als weniger gut geeignet. Wir betrachten deshalb Meßreihen wie in Fig. 11, wo $C(f)$ für verschiedene Temperaturen bei $U = 0$ aufgetragen ist. Tabelle 4 gibt für drei Exemplare und verschiedene Temperaturen N_t an, das aus (31) berechnet wurde. C ist die Kapazität bei 220 Hz; C_0 wurde durch Extrapolation von höheren Frequenzen auf 220 Hz gewonnen, x_m und x_1/x_m aus (11) und (30) berechnet, wobei $V_D(T)$ aus Fig. 15 entnommen wurde; a ist ebenfalls bekannt.

Gl. (31) gilt jedoch nicht über den ganzen Temperaturbereich: für hohe Temperaturen ist die Annäherung der FERMI-Funktion durch eine abrupte Funktion, wie sie zur Ableitung verwendet wurde, nicht mehr erlaubt; und für tiefe Temperaturen sind die Traps so träge, daß sie erst bei noch tieferen Frequenzen der Umladung folgen könnten. Dies ist am Gang in der Fig. 11 zu erkennen. (Offenbar ist aber diese untere Frequenzgrenze von Stück zu Stück verschieden, wie die Zahlenwerte der Tabelle 4 zeigen.) Aus diesem Grunde sind bei der Mittelbildung die ein-

Tabelle 4.

	$T/^{\circ}\text{C}$	N_t/cm^{-3}	\bar{N}_t/cm^{-3}
S 203/1	+ 7,4	$(2,3 \cdot 10^{14})$	$6 \cdot 10^{15}$
	+ 25,7	$7,3 \cdot 10^{15}$	
	+ 58,0	$5,7 \cdot 10^{15}$	
	+ 101,0	$(3,5 \cdot 10^{15})$	
S 187/1	+ 28,8	$(7,4 \cdot 10^{14})$	$5 \cdot 10^{15}$
	+ 69,0	$4,7 \cdot 10^{15}$	
	+ 108,2	$5,7 \cdot 10^{15}$	
S 191/1	— 68,7	$5,2 \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^{15}$
	— 42,4	$5,7 \cdot 10^{15}$	
	— 8,4	$6,8 \cdot 10^{15}$	
	+ 29,0	$6,6 \cdot 10^{15}$	
	+ 57,8	$9,6 \cdot 10^{15}$	
	+ 105,6	$(1,6 \cdot 10^{16})$	

geklammerten Werte weggelassen. Die Mittelwerte sind noch einmal in Tabelle 3 eingetragen. Der Vergleich mit αx_m zeigt, daß die Näherung $N_t \ll \alpha x_m$ berechtigt war.

Mit diesen N_t -Werten und den (nach GOUCHER) direkt gemessenen Rekombinationszeiten τ kann nach Gl. (28b) der Wirkungsquerschnitt A der Traps abgeschätzt werden. Wird m gleich der freien Elektronenmasse gesetzt, so ergibt sich (mit den Mittelwerten $\tau \approx 10^{-6}$ sec und $N_t \approx 6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) $A = 1,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. Dies ist in Übereinstimmung mit WANNIER [22], der den Wirkungsquerschnitt der Traps zu $\leq 10^{-16} \text{ cm}^2$ berechnet hat.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß man durch die Annahme von Traps in der Lage ist, das Kapazitätsverhalten bei tiefen Frequenzen zu beschreiben. Von den vier Punkten am Schluß von § 4, in denen das Gleichstromverhalten von der SHOCKLEYSchen *p**n*-Theorie abweicht, sind Punkt 2., 3. und 4. durch Traps verständlich. Punkt 1., die Abweichung vom Voltäquivalent um etwa 14 mV, konnte nicht erklärt, jedoch auch durch Kapazitätsmessungen bestätigt werden. Der gefundene Wert für die Trapdichte führt auf eine vernünftige Größe des Wirkungsquerschnittes der Traps.

Literatur.

- [1] McAFEE, K. B., and G. L. PEARSON: *J. phys. Rev.* **87**, 190 (1952). — [2] DUNLAP, W. C.: *Phys. Rev.* **94**, 1531 (1954). — [3] CZOCHRALSKI, J.: *Z. phys. Chem.* **92**, 219 (1917). — [4] DÜRR, W., J. JAUMANN u. K. SEILER: *Z. Naturforsch.* **8a**, 39 (1953). — [5] EMEIS, R.: *Z. Naturforsch.* **9a**, 67 (1954). — [6] GOUCHER, F. S.: *Phys. Rev.* **81**, 475, 637 (1951). — [7] GULLIVER, G. H.: *Metallic Alloys* (Appendix). London: Chas. Griffin Co. 1922. — [8] HALL, R. N.: *Phys. Rev.* **78**, 645 (1950). — [9] HAYNES, I. R., and I. A. HORNBECK: *Phys. Rev.* **90**, 152 (1953). — [10] HAYNES, I. R. and W. C. WESTPHAL: *Phys. Rev.* **85**, 680 (1952). — [11] JACOBS, H., W. MATTHEI and F. A. BRAND: *J. Appl. Phys.* **24**, 152 (1953). — [12] MCKAY, K. G., and

K. B. McAFEE: Phys. Rev. **91**, 1079 (1953). — [13] KECK, P. H., and M. I. E. GOLAY: Phys. Rev. **89**, 1297 (1953). — [14] KECK, P. H., M. GREEN and M. L. POLK: J. Appl. Phys. **24**, 1479 (1953). — [15] KECK, P. H., S. B. LEVIN, J. BRODER and R. LIEBERMANN: Phys. Rev. **92**, 847 (1953). — [16] KLEINKNECHT, H.: Naturwiss. **1952**, 400. — [17] KLEINKNECHT, H., u. K. SEILER: Phys. Verh. **8**, 212 (1952). — [18] MALSCH, J., u. F. W. DEHMELT: Telefunkenztg. **99**, 121 (1953). — [19] MÜLLER, S.: Z. Naturforsch. **9b**, 504 (1954). — [20] PEARSON, G. L., and J. BARDEEN: Phys. Rev. **75**, 865 (1949). — [21] PEARSON, G. L., and P. W. FOY: Phys. Rev. **87**, 190 (1952). — [22] PEARSON, G. L., and B. SAWYER: Proc. Inst. Radio Engrs., N.Y. **40**, 1348 (1952). — [23] SCHEUER, E.: Z. Metallkde. **23**, 237 (1931). — [24] SCHOTTKY, W.: Z. Physik **118**, 539 (1941). — [25] SHOCKLEY, W.: Bell Syst. Techn. J. **28**, 435 (1949). — [26] SHOCKLEY, W., and W. T. READ: Phys. Rev. **87**, 835 (1952). [27] SITTNER, W. R.: Proc. Inst. Radio Engrs., N. Y. **1953**, 448. — [28] TAFT, E. A., and F. H. HORN: Phys. Rev. **93**, 64 (1954). — [29] TEAL, G. K., and E. BUEHLER: Phys. Rev. **87**, 190 (1952). — [30] TEAL, G. K., and J. B. LITTLE: Phys. Rev. **78**, 647 (1950). — [31] THORREY-WHITMER: Crystal Rectifiers. New York u. London: Mc Graw Hill Book Comp. Inc. 1948. — [32] WANNIER, G. H.: Phys. Rev. **91**, 207 (1953).

Nürnberg, Standard Laboratorium der Süddeutschen Apparate-Fabrik.

Untersuchungen über die irreversible Magnetisierung und Nachwirkung.

Von

JAKOB KRANZ.

Mit 12 Figuren im Text.

(Eingegangen am 22. September 1954.)

Nach der WEISSschen Theorie des Ferromagnetismus ist ein Ferromagnetikum bei Temperaturen unter seinem CURIE-Punkt stets innerhalb der sog. WEISSschen Bereiche spontan magnetisiert, d.h. auch ohne ein äußeres Feld sind die Atommomente innerhalb eines Bereiches gegen die Temperaturenergie durch Austauschkräfte von Atom zu Atom ausgerichtet. Die beim Anlegen eines Feldes beobachtete Magnetisierungskurve kommt allein durch das Ausrichten der spontan magnetisierten Bereiche als Ganzes in die Richtung des angelegten Feldes zustande. Dabei bleibt die Stärke der spontanen Magnetisierung bei den technisch erreichbaren Feldstärken praktisch unverändert. Da hierzu ein bestimmter Energiebetrag benötigt wird, folgt notwendig, daß für die Richtungen der spontanen Magnetisierung innerhalb des Materials gewisse energetisch begünstigte Lagen vorhanden sein müssen; diese nennt man die Vorzugslagen der Magnetisierungsvektoren; als Magnetisierungsarbeit bezeichnet man die Differenz der freien Energie zwischen zwei beliebigen Lagen eines Vektors.

Der Vektor der Magnetisierung eines Bereiches hat das Bestreben, sich so einzustellen, daß die Summe von drei Energieanteilen ein Minimum ist [1]

$$F_K + F_\sigma + F_H = \min$$

(F_K = Kristallenergie, F_σ = Spannungsenergie, F_H = Feldenergie).

Jeder Bereich ist von mehr oder weniger vielen Nachbarn umgeben. Zur Vereinfachung sei die Form dieser Bereiche zunächst würfelförmig angenommen. (Es sei betont, daß ihre Größe im allgemeinen nichts mit der Kristallitgröße zu tun hat. Ein Kristallit besteht aus vielen Bereichen.)

Fig. 1 zeigt zwei Bereiche eines Eisenkristalles, bei dem die Richtungen der leichten Magnetisierbarkeit mit den Würfelkanten zusammenfallen. Die Lage der Vektoren in ① und ② ist ohne äußeres Feld oder Zugspannung energetisch gleichwertig. Mit einem äußeren Feld in Richtung H ist der Vektor in ① begünstigt. Er hat die Möglichkeit, sein Volumen auf Kosten des Nachbarn ② zu vergrößern. Die Wand zwischen den beiden Bereichen wird um eine gewisse Strecke verschoben. Innerhalb einer „Wand“ geht die Spinorientierung des Bereiches ① auf einer Strecke von 30 bis 100 Gitterkonstanten [2] über in die — in unserem Beispiel — antiparallele Orientierung des Bereiches ②.

Bei der Volumenvergrößerung ändern jeweils nur die Einzelspins in der Wand ihre Richtung, was ohne weiteres möglich ist, da die Temperaturenergie pro Atom groß ist gegen Kristall- und Spannungsenergie. Danach wäre die Wand also vollkommen frei beweglich und müßte jeder noch so kleinen Feldänderung reversibel

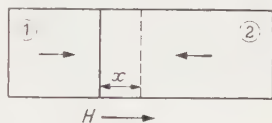


Fig. 1. Zwei Bereiche, durch Wand getrennt.

folgen. In Wirklichkeit jedoch gilt für die Lage der Wand eine Energiebetrachtung [1]. Zur Ausbildung einer Wand wird nämlich ein gewisser Energiebetrag benötigt, der sich zu

$$\gamma = 2 \sqrt{\frac{A \cdot C}{a}}$$

berechnet [1].

Dabei bedeuten:

γ = Wandenergie pro cm^2 ,

A = Austauschintegral,

a = Gitterkonstante,

C = Arbeit zur Drehung der Magnetisierung von 1 cm^3 gegen die Spannungsenergie aus einer Vorzugslage in die dazu senkrechte Lage.

Das entscheidende Glied für die Lage der Wand ist C , denn A und a sind Konstante, C dagegen ändert sich von Stelle zu Stelle in der Probe, je nachdem, wie die inneren Spannungen verteilt sind. Die Wand wird sich immer so einstellen,

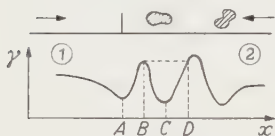


Fig. 2. Wandenergie.

daß γ ein Minimum wird. Betrachten wir nunmehr die folgende Figur, in welcher das schraffierte Gebiet eine Stelle der Probe mit einem kleineren γ bezeichnen soll, als es in dem ungeschraffierten Teil vorliegt.

Im unteren Teil der Fig. 2 ist die Energie der Wand als Funktion des Ortes dargestellt. Die Wand befindet sich ohne Feld bei A. Solange das Feld noch klein ist, wird sie lediglich ein gewisses Stück des

Potentialberges zwischen A und B hinaufklimmen und sich beim Abschalten des Feldes wieder nach A zurückbewegen. Bei kleinen Feldern haben wir es somit mit einer reversiblen Wandverschiebung zu tun. Steigt das Feld jedoch so stark an, daß der Potentialberg bei B überwunden wird, so überstreicht die Wand momentan die ganze Strecke bis D. Beim Abschalten dieses Feldes geht sie aber nurmehr bis C zurück, so daß die Wandverschiebung durch ein stärkeres Feld irreversibel ist. Die Geschwindigkeit des Vorrückens nach Überwindung eines Potentialberges ist durch die auftretenden Wirbelströme begrenzt.

Mit diesen irreversiblen, momentanen Änderungen der Magnetisierung, die mit den irreversiblen Wandverschiebungen verbunden sind, befaßt sich diese Arbeit. Die bisherigen experimentellen Arbeiten haben im wesentlichen folgende Versuchsanordnung [3] bis [6] u. a. Eine ferromagnetische Probe liegt in einer Induktionsspule mit hoher Windungszahl, welche an den Eingang eines mehrstufigen Verstärkers angeschlossen ist. Am Ausgang liegt ein Elektronenstrahl- oder ein Schleifenzosillograph, mit welchem die verstärkten Induktionsspannungen aufgezeichnet werden, die durch einen Sprung in der Induktionsspule induziert werden. Die Sprünge werden dadurch ausgelöst, daß die Probe in ein sehr langsam und kontinuierlich veränderliches Feld gebracht wird. Der Auswertung der Oszillogramme nach Zahl, Form und Größe der Sprünge haften verschiedene Mängel an, nicht zuletzt, weil die Zahl der Sprünge beim Durchlaufen einer Magnetisierungskurve in die Millionen gehen kann und die Auszählung eine Arbeit ist, die sich ohne Vernachlässigungen kaum durchführen läßt.

Grundlagen der Versuchsanordnung.

Wir entwickelten daher eine neue Meßanordnung. Nach ihrer Fertigstellung erhielten wir davon Kenntnis, daß TEBBLE, SKIDMORE und CORNER unabhängig und ohne gegenseitige Kenntnis eine ähnliche Apparatur aufgestellt hatten [7].

Der Grundgedanke unserer Anordnung läßt sich als „Impulsspektrometer“ bezeichnen: es soll die Anzahl der Sprünge als Funktion ihrer Größe gezählt werden, die in einer Probe bei einer bestimmten Feldänderung ablaufen. Diese Zählung wird naheliegenderweise mit mehreren Zählwerken gemacht, wie sie bei radioaktiven Messungen zur Zählung der Impulse eines GEIGER-MÜLLER-Zählrohres benutzt werden.

Die Ansprechspannungen dieser Zähler sind verschieden hoch, so daß nach der schematischen Fig. 3 Zähler Nr. 1 mit der Ansprechspannung U_1 alle Impulse zählt, die höher als U_1 sind, also insgesamt neun Stück. Zähler Nr. 2 braucht die etwas höhere Spannung U_2 um anzusprechen und zählt daher nur sieben Impulse, Zähler Nr. 3 mit U_3 registriert nur noch drei Impulse. Durch Subtraktion wird die Häufigkeit der Sprünge in einer bestimmten Größenklasse erhalten. Richtige Ergebnisse gibt diese Apparatur aber nur dann, wenn drei Bedingungen erfüllt sind:



Fig. 3. Schematische Darstellung der Zählung der Impulse verschiedener Größe.

1. Proportionalität zwischen Flußänderung und Impulshöhe.
2. Ausreichende und konstante Empfindlichkeit.
3. Hohes zeitliches Auflösungsvermögen.

Zu Bedingung 1. WWEDENSKY hat eine Berechnung der Geschwindigkeit vorgenommen, mit der eine Flußänderung in einem Ferromagnetikum abläuft [8]. Die Flußänderung ist nach einer Zeit t_w bis auf einen Rest abgelaufen, der $1/e$ der gesamten Änderung beträgt.

$$t_w = 0,43 \pi \mu r^2 \varrho$$

(μ = reversible Permeabilität, r = Radius der Probe, ϱ = spezifischer Widerstand). Das gibt bei einer Probe mit $r = 0,05$ cm, $\mu = 100$ und $\varrho = 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ eine Abklingzeit t_w von $3,4 \cdot 10^{-6}$ sec.

Die Formel von WWEDENSKY gilt allerdings für das Ablaufen einer Flußänderung, die durch eine plötzliche Änderung des äußeren Feldes bedingt ist. Die Abklingzeiten für eine Flußänderung durch Wandverschiebungen werden aber von der gleichen Größenordnung sein.

Die Flußänderung der Probe induziert in der Induktionsspule einen Spannungsstoß. An dieser Stelle ist es entscheidend, darauf hinzuweisen, daß diese Induktionsspule ein schwingungsfähiges System ist, dessen

Eigenfrequenz abhängt von ihrer Selbstinduktion, ihrer Wicklungskapazität und ihrem Widerstand. Für die Form des an den Verstärker abgegebenen Spannungsimpulses, also für die Anzeige der Flußänderung gelten daher die allgemeinen Prinzipien, welche beachtet werden müssen, wenn ein kurzdauernder Vorgang von einem schwingungsfähigen Meßorgan wiedergegeben werden soll [9]. Entweder man macht die Eigenschwingungsdauer der Induktionsspule klein gegen die Dauer der Flußänderung, also näherungsweise klein gegen die von WWEDENSKY berechnete Zeit t_w , und dämpft die Schwingungen der Spule möglichst überaperiodisch; dann erhält man einen Verlauf der induzierten Spannung, der der Flußänderung kongruent ist. Diese Möglichkeit scheidet bei unseren Versuchen aus, da eine Spule der erforderlichlich hohen Eigenfrequenz nur aus wenigen Windungen bestehen könnte, wodurch aber die induzierte Spannung zu klein wäre. Oder man verwendet die Methode der ballistischen Messung, d.h. die Eigenschwingungsdauer der Meßspule wird groß gewählt gegen die Dauer der Flußänderung und etwas unteraperiodisch gedämpft. Dann besteht Proportionalität zwischen der gesamten Flußänderung und dem maximalen ballistischen Ausschlag des Anzeigeorgans, in unserem Falle also mit der Spannungsspitze, die von der Induktionsspule dem nachfolgenden Verstärker zugeleitet wird. Die Form des Impulses hängt dabei nur von den Daten der Spule ab und nicht vom Ablauf der ursprünglichen Flußänderung. Dieser Punkt ist unseres Erachtens in früheren Arbeiten nicht genügend beachtet worden.

Zu Bedingung 2. Der Empfindlichkeit der Anordnung, also der Verstärkung der von der Induktionsspule abgegebenen Impulse durch mehrstufige Röhrenverstärker ist eine natürliche Grenze gesetzt durch das Widerstandsrauschen der Meßspule und das Röhrenrauschen der ersten Verstärkerstufe, die beide genau wie die Impulse mitverstärkt werden. Es kommt darauf an, die Meßimpulse so weit wie möglich aus dem allgemeinen Rauschen herauszuheben. Für die mittlere Rauschspannung \bar{s} gilt der Ausdruck [10]

$$\bar{s}^2 = 4 k T (R + R_{Ae}) \Delta f$$

(k = BOLTZMANN-Konstante; T = absolute Temperatur; R = OHMScher Widerstand der Induktionsspule; R_{Ae} = Rauschäquivalent der ersten Röhre; Δf = Bandbreite des Verstärkers).

Niedrige Rauschspannung heißt also:

- a) Erste Stufe des Verstärkers bestückt mit einer Röhre mit niedrigem Rauschäquivalent.
- b) Niedriger Widerstand der Induktionsspule.
- c) Kleine Bandbreite des Verstärkers.
- d) Niedrige Temperatur.

Die Möglichkeit c) ist die aussichtsreichste, während d) experimentell nur sehr umständlich zu verifizieren ist. Bei einer FOURIER-Zerlegung des von der Induktionsspule an den Verstärker abgegebenen Spannungsimpulses tritt als erstes Glied stets die Eigenfrequenz der Spule auf. Man kann also die Bandbreite des Verstärkers sehr schmal um die Eigenfrequenz der Meßspule legen und erreicht dadurch eine Herabsetzung des Rauschens ohne Empfindlichkeitsverminderung. Das Verhältnis Meßimpuls:Rauschen wird dadurch größer, so daß die nutzbare Verstärkung gesteigert werden kann.

Zu Bedingung 3. Das Auflösungsvermögen der Apparatur gibt die Zeit an, durch die zwei aufeinanderfolgende Impulse getrennt sein müssen, damit sie als zwei Impulse gezählt werden. Hier spielt wiederum die Eigenfrequenz der Meßspule die entscheidende Rolle, da das Auflösungsvermögen der verwendeten Zählwerke sehr hoch ist. (10^{-7} sec für ein Impulspaar.) Ist die Eigenschwingungsdauer der Induktionsspule $= Z$, so darf ein Impuls dem vorhergehenden nicht schneller als $Z/2$ folgen, um amplitudenrichtig in den Verstärker zu kommen.

Die Aufeinanderfolge der Sprünge muß daher ausreichend langsam sein, was sich experimentell dadurch erreichen läßt, daß sich das äußere Feld sehr langsam ändert. Die später mitgeteilten Versuchsergebnisse zeigen jedoch, daß auch die Art der Probe für die Geschwindigkeit des Aufeinanderfolgens der Sprünge von wesentlicher Bedeutung ist.

Versuchsanordnung.

Wir fassen nunmehr die soeben mitgeteilten Bedingungen für die einzelnen Bauteile der Apparatur zusammen und geben den Weg an, wie sie erfüllt wurden.

a) Änderung des äußeren Feldes: vollkommen kontinuierlich und möglichst langsam.

Ein permanenter, hufeisenförmiger Magnetonmagnet mit einem Polabstand von 5,5 cm wird auf einem Schlitten durch eine Spindel an die feststehende, in der Induktionsspule liegende Probe herangefahren. Die Spindel wird über ein mehrstufiges Schneckengetriebe von einem Synchronmotor gedreht (Vorschubgeschwindigkeit 0,05 mm/sec). Die am Ort der Probe herrschende Feldstärke als Funktion des Abstandes vom Feldmagnet zur Probe ist Fig. 4 zu entnehmen, in der auch die Änderung des Feldes in Oe/sec eingezeichnet ist.

b) Induktionsspule: niedrige Eigenfrequenz (s. Ball. Anzeige); hohe Eigenfrequenz (s. Auflösungsvermögen); hohe Windungszahl (hohe induzierte Spannung); niedriger Widerstand (s. Rauschen); niedrige Wicklungskapazität, da sonst die induzierten Impulse innerhalb der Spule kurzgeschlossen werden; große Länge, damit die ganze Probe innerhalb der Spule liegt.

Diese Bedingungen schließen einander zum Teil gegenseitig aus. Da die Eigenfrequenz und die Wicklungskapazität nur näherungsweise zu berechnen sind, wurde die optimale Spule durch Versuche ermittelt. Die verwendete Spule hatte schließlich folgende Daten:

Anzahl der Windungen	50000
Länge	5,5 cm
OHMScher Widerstand	10 k Ω
Mittlerer Durchmesser	1,3 cm
Eigenfrequenz	3,5 kHz
Aperiodischer Außenwiderstand . .	40 k Ω
Spulenkörper	Hartgummi.

c) Verstärker: niedriges Rauschen der ersten Stufe; unverzerrte Verstärkung; Bandbreite ± 1000 Hz bei 3,5 kHz.

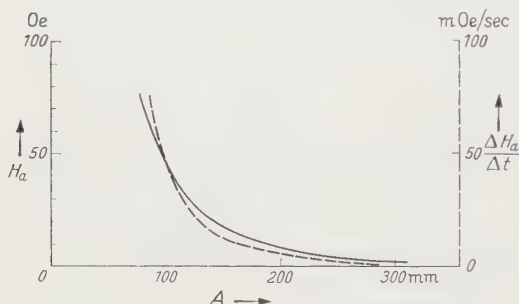


Fig. 4. Feld und Änderungsgeschwindigkeit als Funktion von Abstand Magnet—Probe.

Es wurde ein einfacher dreistufiger RC-Verstärker mit Röhren EF 14 verwendet. In der ersten Stufe ist diese Pentode als Tetrode geschaltet, wodurch sie einen äquivalenten Rauschwiderstand von nur 600 Ω bekommt. Die Bauteile der ersten Stufe sind besonders ausgewählt, um konstante Betriebsbedingungen zu erhalten. (Drahtgewickelte Widerstände, Glimmer- oder Metallpapierkondensatoren, auf Isolation geprüfter Röhrensockel.) Aus dem gleichen Grunde geschah die Spannungsversorgung der ersten Stufe aus Heiz- und Anodenbatterien, während die zweite und dritte Stufe über einen Netzgleichrichter mit stabilisierten Spannungen versorgt wurden. Durch entsprechende Kopplungsglieder zwischen der zweiten und dritten Stufe wurde die Bandbreite des Verstärkers auf etwa 2 bis 3 kHz beschränkt; ein Potentiometer zwischen der ersten und zweiten Stufe ermöglichte variable Verstärkung.

d) Zähleinrichtung: konstante Ansprechspannung; hohes Auflösungsvermögen.

Als Zähler wurden vier Strahlungsmeßgeräte der Firma Friesecke und Hoepfner verwendet, bei denen der Hochspannungsteil ausgeschaltet war, die also nur Diskriminatorstufe, elektronischen Hundertfach-Untersetzer, mechanisches Zählwerk und Netzteil enthielten. Die Diskriminatorstufe bewirkt, daß nur Impulse über einer ganz bestimmten Höhe, die beliebig einstellbar ist, den Untersetzer zum Ansprechen bringen. Die

Zähler haben ein maximales Auflösungsvermögen von 10^{-7} sec für ein Impulspaar und mit den Untersetzern eine maximale Zählgeschwindigkeit von 5000 Imp./sec. Alle Zähler wurden zunächst auf die gleiche Ansprechempfindlichkeit von 0,5 V einreguliert und sodann an vier Abgriffe eines induktionsfreien OHmschen Potentiometers gelegt, welches den Außenwiderstand der letzten Verstärkerstufe bildete (Fig. 5).

Die Widerstandsverhältnisse des Potentiometers und damit die Verhältnisse der den Zählern zugeführten Spannungen waren

$$R_1:R_2:R_3:R_4 = 1:0,655:0,441:0,327;$$

durch Zuschalten des Widerstandes R_Z konnte diese Reihe fortgesetzt werden mit

$$R_1:R_5:R_6:R_7:R_8$$

$$= 1:0,183:0,114:0,074:0,068,$$

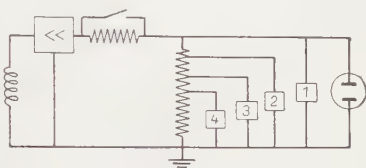


Fig. 5. Potentiometerkopplung der Zähler.

d. h., daß ein Impuls, der z. B. den Zähler Nr. 4 zum Ansprechen bringen soll, die 3,07fache Höhe eines Impulses haben muß, der den Zähler Nr. 1 ansprechen läßt.

Die vier Zählerskalen wurden gemeinsam mit einer 8 mm Schmalfilmkamera mit Einzelbildaufnahmen photographiert. Dieses Verfahren gab die Möglichkeit, alle vier Zähler exakt im gleichen Augenblick bei der Auswertung der Filmstreifen abzulesen und vor allen Dingen, die Photographien und damit die Ablesungen in fast beliebig kurzen Intervallen vorzunehmen.

e) Eichung. Die Empfindlichkeit der Anordnung wurde vor und nach jeder Meßreihe überprüft dadurch, daß die Probe in der Induktionsspule ersetzt wurde durch ein langes und dünnes Solenoid (Länge 15 cm, Durchmesser 0,2 cm). In diesem Solenoid wurde ein kleiner, bekannter Gleichstrom periodisch eingeschaltet, wodurch in der Induktionsspule bekannte Eichimpulse induziert wurden. Die Stromstärke wurde solange variiert, bis der zu eichende Zähler gerade auf die verstärkten Eichimpulse ansprach. Nach den bekannten Formeln für eine wechselseitige Induktion wird aus dem Eichstrom im Solenoid und den Konstanten von Solenoid und Induktionsspule diejenige Flußänderung berechnet, die der betreffende Zähler gerade noch mißt. Durch diese Art der Eichung können sämtliche Fehlermöglichkeiten der Apparatur berücksichtigt werden, wie sie durch Verzerrung der Impulse im Verstärker, Ungenauigkeit des Ausgangspotentiometers, Änderungen der Ansprechspannungen der Zählwerke gegeben sind. Die Eigenschwingungsdauer des Eichsolenoids war von der gleichen Größenordnung, wie die nach der Formel von WVEDENSKY berechnete Abklingzeit der Flußänderungen in einer ferromagnetischen Probe.

Die Empfindlichkeit der Anordnung änderte sich während einer Meßreihe um nicht mehr als $\pm 2\%$, auch dann nicht, wenn die Messung fast 3 Std. dauerte.

Die Größenklassen der Sprünge entsprechen BARKHAUSEN-Sprüngen in der Induktionsspule von:

I	2,45 bis $3,45 \cdot 10^{-5}$ Maxwell
II	3,45 bis $5,12 \cdot 10^{-5}$ Maxwell
III	5,12 bis $6,89 \cdot 10^{-5}$ Maxwell
IV	6,89 bis $12,3 \cdot 10^{-5}$ Maxwell
V	12,3 bis $19,8 \cdot 10^{-5}$ Maxwell
VI	19,8 bis $30,3 \cdot 10^{-5}$ Maxwell
VII	30,3 bis $33,1 \cdot 10^{-5}$ Maxwell

Wie bereits die Arbeiten von TEBBLE, SKIDMORE und CORNER [7] ergeben haben, laufen die BARKHAUSEN-Sprünge bei der Magnetisierung

über eine volle Hysterese vorzugsweise in den steilen Teilen der Magnetisierungskurve ab, vornehmlich also in der Gegend der Koerzitivkraft. Beispiele für dieses Verhalten nach eigenen Messungen geben die

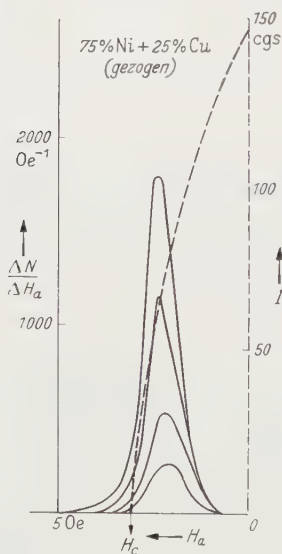


Fig. 6.

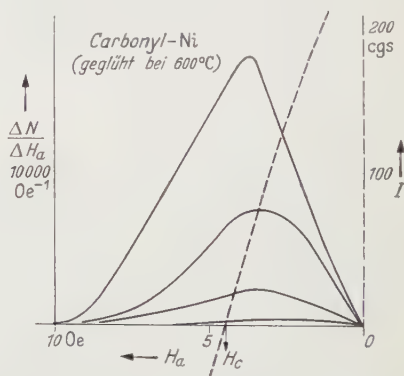


Fig. 7.

Fig. 6 u. 7. Zahl der BARKHAUSEN-Sprünge verschiedener Größe pro 1 Oe Feldänderung als Funktion des äußeren Feldes.

Fig. 6 und 7. In ihnen ist aufgetragen die Anzahl der BARKHAUSEN-Sprünge pro Einheit des äußeren Feldes H_a als Funktion des Außenfeldes H_a . Parameter sind die oben angeführten Größenklassen der Sprünge. Gleichzeitig ist punktiert der rückläufige Ast der Hysterese gezeichnet.

Auswertung der Messungen.

Das eigentliche Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, zu klären, welche Größe die BARKHAUSEN-Sprünge einer Probe haben und daraus auf die

Größe der Elementarbereiche zu schließen. Zunächst möchte man annehmen, daß diese Größen sich statistisch um einen Mittelwert verteilen, denn die Ursache für einen Sprung sieht man darin, daß sich die Trennwand zwischen zwei Bereichen zugunsten des Bereiches, der durch das angelegte Außenfeld energetisch begünstigt wird, zunächst reversibel solange verschiebt, bis die Weiterbewegung der Wand durch ein Hindernis aufgehalten wird. Bei weiterer Steigerung des Außenfeldes wird das Hindernis überwunden und die Wand „springt“ irreversibel bis zum nächsten, noch höheren Hindernis. Die aus diesem Sprung resultierende Flußänderung ist proportional zum Produkt $\text{Wandfläche} \times \text{Verschiebungsstrecke}$. Man kann erwarten, daß sowohl die Größe der Verschiebungsstrecke als auch die Größe der Wandfläche statistisch um einen jeweiligen Mittelwert schwanken wird, daß also auch ihr Produkt um einen Mittelwert schwankt.

Zur experimentellen Prüfung dieser Annahme und zur Ermittlung dieses Mittelwertes wurden die Hysteresen verschiedener Ferromagnetika vollkommen durchlaufen und dabei sämtliche BARKHAUSEN-Sprünge, aufgeschlüsselt nach den sieben Größenklassen, gezählt. Die statistische Auswertung der so gewonnenen Verteilungskurven geschah durch Auftragen der gefundenen Werte in einem „Wahrscheinlichkeitsnetz“, bei welchem die Ordinatenachse nach dem GAUSSschen Integral geteilt ist und die Abszisse logarithmisch. Handelt es sich bei einer experimentell gefundenen Verteilung um eine normal logarithmische GAUSS-Verteilung, so liefert das Wahrscheinlichkeitsnetz eine Gerade. Wie die Fig. 8 und die zugehörige Wertetabelle I jedoch zeigt, findet man bei keiner der untersuchten Proben eine normale Verteilung, sondern stets eine mehr oder weniger große Abweichung in dem Sinne, daß zuviel große Sprünge relativ zur Anzahl der kleinen Sprünge gezählt werden.

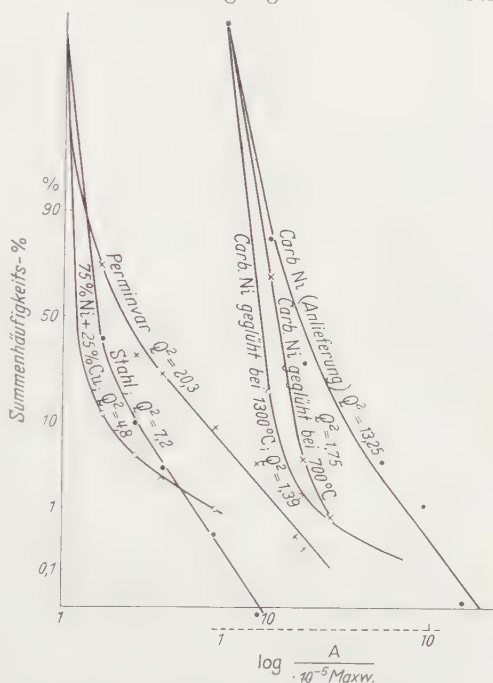


Fig. 8. Verteilung der BARKHAUSEN-Sprünge im Wahrscheinlichkeitsnetz.

Tabelle 1. Wertetabelle zu Fig. 8.

Material	Gesamtzahl der Sprünge der Größenklassen (Summenhäufigkeitsprozent der Größenklassen)						
	2,25—33,1	3,45—33,1	5,12—33,1	6,89—33,1	12,3—33,1	19,8—33,1	30,3—33,1
Stahldraht $H_c = 12,8$ Oe $Q^2 = 7,2$	111 000 (100)	43 300 (38,9)	10 570 (9,5)	3532 (3,2)	433 (0,4)	18 (0,02)	—
Perminvar $H_c = 6,23$ Oe $Q^2 = 20,3$	105 500 (100)	76 700 (72,8)	33 000 (31,2)	25 000 (23,7)	8930 (8,5)	3810 (3,6)	386 (0,4)
75 % Ni + 25 % Cu $H_c = 6,07$ Oe $Q^2 = 4,8$	2230 (100)	240 (10,6)	100 (4,25)	50 (0,91)	—	—	—
Carb. Ni Anlieferung $H_c = 29,05$ Oe $Q^2 = 13,25$	122 800 (100)	80 400 (82,4)	19 400 (15,8)	19 100 (15,5 ?)	4330 (3,52)	1233 (1,0)	327 (0,027)
Carb. Ni 700° C $H_c = 2,33$ Oe $Q^2 = 1,75$	147 000 (100)	99 900 (68,1)	3770 (3,93)	1017 (0,69)	—	—	—
Carb. Ni 1300° C $H_c = 2,51$ Oe $Q^2 = 1,39$	3010 (100)	485 (16,5)	41 (1,37)	2 (0,66)	—	—	—

Zur Verdeutlichung der Kurven sind die Koordinatenursprünge nach rechts auseinander gezogen worden.

Diese Abweichungen von einer normalen Verteilung legt zunächst die Vermutung nahe, daß durch mangelndes zeitliches Auflösungsvermögen der Meßapparatur gelegentlich zwei oder mehrere sehr schnell aufeinanderfolgende kleine BARKHAUSEN-Sprünge als ein einziger großer Sprung registriert werden. Das Auflösungsvermögen ist durch die Eigenfrequenz der Meßspule gegeben und läßt sich nur unwesentlich ändern. Man kann andererseits die zeitliche Aufeinanderfolge der BARKHAUSEN-Sprünge dadurch verlangsamen, daß man die Änderungsgeschwindigkeit des Außenfeldes herabsetzt, wodurch sich die Sprünge mit größerem zeitlichen Abstand folgen sollten. Deswegen wurde die Feldänderungsgeschwindigkeit im Verhältnis 1:22:484 variiert. *Dabei änderten sich überraschend die Verteilungskurven nur ganz unwesentlich.* Es wurden also weiterhin „zuviel“ große Sprünge gezählt. Als Beispiel seien die Summenhäufigkeiten für eine Eisenprobe bei den angegebenen Feldänderungen gegeben (Tabelle 2).

Wenn man an dem Gedanken festhalten will, daß die Größe der BARKHAUSEN-Sprünge in der Probe selbst statistisch um einen Mittelwert schwankt und daß die beobachteten Abweichungen von einer Normalverteilung durch mangelndes Auflösungsvermögen der Meßapparatur bedingt sind und wenn man andererseits beobachtet, daß

Tabelle 2.

Größenklasse	Feldänderungsgeschwindigkeit		
	1	22	484
2,25 bis $33,1 \cdot 10^{-5}$ Maxwell	570873	566227	568662
3,45 bis $33,1 \cdot 10^{-5}$ Maxwell	332702	350108	335444
5,12 bis $33,1 \cdot 10^{-5}$ Maxwell	132325	133221	124683
6,89 bis $33,1 \cdot 10^{-5}$ Maxwell	17201	18625	18811
12,3 bis $33,1 \cdot 10^{-5}$ Maxwell	3859	4289	4115
19,8 bis $33,1 \cdot 10^{-5}$ Maxwell	1316	1415	1385
30,3 bis $33,1 \cdot 10^{-5}$ Maxwell	145	220	172

die Änderungsgeschwindigkeit des Außenfeldes die zeitliche Aufeinanderfolge der Sprünge nicht beeinflußt, so kann man versuchsweise annehmen, daß nicht nur ein bestimmter Wert des Außenfeldes einen Sprung auslöst, sondern daß auch ein ablaufender Sprung einen anderen Sprung in seiner Nachbarschaft starten läßt. Diese „sekundäre“ Auslösung geschieht dann unabhängig von einer Änderung des Außenfeldes dadurch, daß das „innere Feld“ in der Probe durch den Start eines Sprunges (hervorgerufen durch eine bestimmte Größe des Außenfeldes) derart geändert wird, daß die Startbedingungen für einen oder mehrere andere Sprünge in der Nachbarschaft geschaffen werden. Streufelder von einzelnen Bereichen sind an jeder Stelle der Probe vorhanden, an denen Änderungen der Permeabilität vorliegen, zumindest also an den Korngrenzen oder auch an im Inneren der Kristallite angehäuften oder ausgeschiedenen Fremdatomen. Das Außenfeld braucht also lediglich einen einzigen Sprung auszulösen, damit innerhalb einer Zeit, die von der Größenordnung der von WIEDENSKY [7] angegebenen Abklingzeit ist, mehrere Sprünge durch die Variation des Streufeldes des ersten Bereiches von diesem mitgenommen werden. Diese Sprünge folgen einander so schnell, daß sie von der Apparatur nicht mehr aufgelöst werden, und unabhängig davon, ob und wie schnell das Außenfeld nach Auslösung des ersten Sprunges noch variiert wird. (Siehe unten: Irreversible Nachwirkung.) Diese Annahme der Kopplung mehrerer Sprünge über das innere Streufeld wird durch folgende Beobachtung erhärtet: Das Oszillogramm einer Folge von BARKHAUSEN-Sprüngen bei vollkommen kontinuierlich variiertem Außenfeld zeigt Fig. 9. Es wechseln stets mehr oder weniger lange Zeiten, in denen eine ganze Gruppe von Sprüngen sehr schnell aufeinanderfolgt und Zeiten, in denen kein oder nur wenige BARKHAUSEN-Sprünge zu beobachten sind. Es besteht also eine gegenseitige Abhängigkeit der einzelnen Sprungereignisse. Auf die quantitative Größe dieser Abhängigkeit kann experimentell folgendermaßen



Fig. 9. Oszillogramm (schematisch) von BARKHAUSEN-Sprüngen bei kontinuierlicher Feldänderung.

geschlossen werden: man läßt das Außenfeld kontinuierlich langsam wachsen und zählt die pro Sekunde ablaufenden Sprünge. Die Sprungzahl pro Sekunde soll um einen Mittelwert \bar{n} schwanken. Wenn die Sprünge voneinander unabhängige statistische Einzelereignisse sind, wie etwa der Zerfall radioaktiver Atome, so soll dieser Wert \bar{n} identisch sein mit dem Wert

$$\varepsilon'^2 = \frac{1}{l-1} \sum (n - \bar{n})^2$$

(l = Anzahl der Intervalle; n = Sprungzahl im einzelnen Intervall; \bar{n} = mittlere Sprungzahl aller Intervalle).

Man nennt das Verhältnis $Q^2 = \frac{\varepsilon'^2}{\bar{n}}$ den LEXISSchen Divergenzquotienten. Hat Q^2 den Wert 1, so handelt es sich um eine „normale Dispersion“ von statistischen Einzelereignissen und man schließt daraus auf gegenseitige Unabhängigkeit der Ereignisse [11]. Die beschriebene Messung von Q^2 wurde in gesonderten Meßreihen an mehreren Proben durchgeführt und die Ergebnisse sind in den Summenhäufigkeitsprozentkurven der Fig. 8 angeschrieben. Man erkennt deutlich, daß diese Verteilungskurven um so mehr von einer normalen Verteilung abweichen, je größer das für die betreffende Probe berechnete Q^2 ist. Damit scheint erwiesen, daß die relativ zu häufig gemessenen großen BARKHAUSEN-Sprünge in Wirklichkeit mehrere kleine Sprünge sind, die in Folge einer gegenseitigen Kopplung über ihr Streufeld unmittelbar nacheinander ablaufen.

Die irreversible Nachwirkung.

Eine andere Beobachtung läßt sich nunmehr ebenfalls als eine gegenseitige Kopplung von BARKHAUSEN-Sprüngen deuten, nämlich eine gewisse Art der *ferromagnetischen irreversiblen Nachwirkung*. Darunter versteht man folgende experimentelle Erscheinung: Sättigt man zunächst ein ferromagnetisches Material, durchläuft dann den absteigenden Ast der Hysterese bis in die Gegend der Koerzitivkraft und läßt dort das Außenfeld auf einem konstanten Wert stehen, so beobachtet man eine weitere Änderung der Magnetisierung; diese wird als ferromagnetische Nachwirkung bezeichnet. Sie wurde ebenfalls in der beschriebenen Apparatur untersucht und zwar in der Weise, daß das Außenfeld zunächst durch Vorschub des permanenten Magneten bis zur Größe der Koerzitivkraft der jeweiligen Probe anstieg. Dort wurde die Vorschubbewegung des Feldmagneten unterbrochen und im gleichen Moment die Zählleinrichtung in Betrieb gesetzt. Man beobachtete dann zunächst viele BARKHAUSEN-Sprünge, die immer seltener wurden. Das Oszillogramm einer solchen Nachwirkung hat das folgende Aussehen (Fig. 10).

Es unterscheidet sich im Groben nicht von dem Oszillogramm (Fig. 9), obgleich dort das Außenfeld stetig anstieg, während hier H_a konstant

ist. Wiederum beobachtet man Zeitintervalle, in denen Gruppen von BARKHAUSEN-Sprüngen unmittelbar aufeinanderfolgen und Zeitintervalle, in denen kein Sprung zu beobachten ist. Die Anzahl der als irreversible Nachwirkung ablaufenden Sprünge als Funktion des Logarithmus der Zeit ist in Fig. 11 aufgetragen. Nullpunkt der Zeitskala ist der Moment, in welchem das Außenfeld konstant gehalten wird. Man erkennt bei einigen Proben eine Proportionalität mit dem Logarithmus der Zeit, andere Proben weichen davon ab.

COURVOISIER [12] beobachtete die irreversible Nachwirkung nach einer anderen Methode an Stahldrähten und fand eine Proportionalität mit dem Logarithmus der Zeit. KRANZ [13] untersuchte sie nach der gleichen Methode an Nickel und fand dagegen eine deutliche Abweichung von dieser Proportionalität. Um diese beiden Befunde zu deuten, über-



Fig. 10. Oszillogramm (schematisch) der Nachwirkung.

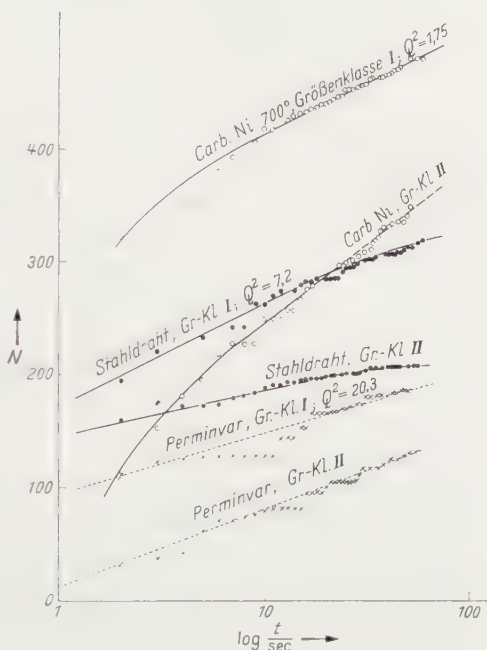


Fig. 11. Zahl der Nachwirkungssprünge als Funktion der Zeit nach Abschaltung der Feldänderung. (GrKl = Größenklasse der Sprünge.)

nahm KRANZ seinerzeit den mathematischen Ansatz, der von KUHLMANN [14] zur Beschreibung der elastischen und der dielektrischen Nachwirkung sowie für die metallische Erholung entwickelt worden ist. Dieser Ansatz hat zur Voraussetzung, daß die Nachwirkungserscheinungen aus einer großen Anzahl von Einzelprozessen bestehen, deren Aktivierungsenergie linear von einer sich im Verlauf der Nachwirkung ändernden Größe abhängt. Die Untersuchungen von SNOEK [15] haben wahrscheinlich gemacht, daß es sich bei dieser Größe um Materialeigenschaften handelt, die sich durch innere Diffusion während der Nachwirkung ändern. Ist also mit einer konstanten Aktivierungsenergie die Geschwindigkeit eines Vorganges

$$\frac{dJ}{dt} = C \cdot e^{\frac{A}{kT}},$$

so ergibt sich mit $A = A_0 - B(J_c - J)$ daraus

$$\frac{dJ}{dt} = C e^{-\frac{A_0 - B(J_c - J)}{kT}}.$$

Damit ist allerdings die Gleichung noch nicht vollständig, denn es muß noch der Einfluß der Rückreaktion aus ganz allgemeinen thermodynamischen Überlegungen berücksichtigt werden, so daß sich als vollständiger Ansatz ergibt:

$$\frac{dJ}{dt} = C \left\{ e^{-\frac{A_0 - B(J_c - J)}{kT}} - e^{-\frac{A_0 + B(J_c - J)}{kT}} \right\}.$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet:

$$J(t) = J_c - \frac{kT}{B} \ln \mathfrak{Tg} \left\{ \frac{BC}{kT} e^{-\frac{A_0}{kT}(t-t_0)} \right\}.$$

Die Diskussion dieses Ergebnisses ergibt für die Nachwirkung einen Verlauf mit dem Logarithmus der Zeit für große Zeiten, für welche der \mathfrak{Tg} in erster Näherung eine Gerade ist. Für kleine Zeiten oder kleine Werte von B weicht die Nachwirkung von der Proportionalität mit dem Logarithmus der Zeit ab.

Welche Bedeutung hat nun B ? Es hat die Dimension: magnetische Feldstärke \times Volumen. Es kann ein Maß sein für die Stärke des magnetischen Streufeldes im Gesamtvolumen der Probe. Es kann damit zusammenhängen mit der Größe der Kopplung der BARKHAUSEN-Bereiche und sollte also groß sein bei Proben, bei denen Q^2 ebenfalls groß ist. Ein großes Q^2 soll nämlich, wie beschrieben, bedeuten, daß die gegenseitige Kopplung der BARKHAUSEN-Sprünge groß ist und diese Kopplung soll über das innere Streufeld der Bereiche erfolgen. Es ist also zu erwarten, daß die irreversible Nachwirkung bei Proben mit großem experimentell ermittelten Q^2 , also nach dieser Vorstellung auch großem B , proportional zum Logarithmus der Zeit abläuft, während bei kleinem Q^2 , also kleinem B die Nachwirkung erst nach größeren Zeiten proportional zum Logarithmus der Zeit wird. In Fig. 11 sind die Werte für Q^2 ebenfalls angeschrieben. Man entnimmt daraus, daß bei den Stahldrahtproben von COURVOISIER ein Q^2 von 7,2 gemessen wurde, wohingegen die Nickelproben ein Q^2 von 2,5 bis 3 haben. Bei ihnen beginnt erst bei viel längeren Zeiten, als sie in der damaligen Untersuchung nach einer ballistischen Methode erfaßt werden konnten, die Proportionalität mit dem log der Zeit.

Die Oszillogramme der irreversiblen Nachwirkung (Fig. 10) zeigen Intervalle mit Gruppen von BARKHAUSEN-Sprüngen und Intervalle, in denen keine Sprünge beobachtet werden. Es ist zu erklären, durch welchen Vorgang nach einem Intervall ohne Sprünge ein neuer Sprung

und damit eventuell eine Gruppe von gekoppelten Sprüngen ausgelöst wird. Wie erwähnt, wird dazu von SNOEK [15] angenommen, daß eine Diffusion von Fremdatomen im ferromagnetischen Gitter die Bedingungen zum Start eines BARKHAUSEN-Sprunges schaffen kann. Andere Autoren diskutieren eine Auslösung durch die Temperaturenergie des ferromagnetischen Gitters [1]. Eine Entscheidung über diese Frage kann aus den vorliegenden Messungen nicht getroffen werden.

*Über die thermische, mechanische und magnetische Beeinflussung
der Größenverteilung der BARKHAUSEN-Sprünge.*

Die Frage nach der mittleren Größe der BARKHAUSEN-Sprünge in einem ferromagnetischen Material, die der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit war, konnte nicht beantwortet werden, da es sich herausstellte, daß die experimentell gefundene Größenverteilung von einer normalen Verteilung um einen Mittelwert stets mehr oder weniger stark abweicht. Es wurde gezeigt, daß diese Abweichungen die Folge einer gegenseitigen Kopplung sind. Es wurde untersucht, ob die gefundenen Verteilungen bei einem Material reproduzierbar sind, ob und wie weit sie sich durch thermische, mechanische und magnetische Behandlungen der Probe beeinflussen lassen.

Wie aus zahlreichen Untersuchungen über das Verhalten der Koerzitivkraft zu erwarten ist, — die Größe der Koerzitivkraft ist wohl im wesentlichen durch das Verhalten der irreversiblen Prozesse bedingt — ist die Zahl und die Größenverteilung der BARKHAUSEN-Sprünge außerordentlich empfindlich auf thermische Behandlungen der Probe. Bei sämtlichen Proben, die untersucht wurden, wobei es gleichgültig ist, ob es sich um reine Metalle oder Legierungen, ob um harte oder weiche Materialien handelt, ist generell festzustellen, daß schon nach kurzen, aber möglichst hohen Temperaturbehandlungen die Zahl der gemessenen BARKHAUSEN-Sprünge wesentlich zurückgeht (Tabelle 3). Dieser Zustand ist außerordentlich empfindlich gegen geringste mechanische Beanspruchungen: So genügte bei einigen Proben von wenigen Zentimetern Länge und 3 mm Durchmesser bereits die Durchbiegung durch das eigene Gewicht, wenn sie nur an zwei Punkten unterstützt wurden, um die Zahl der gemessenen BARKHAUSEN-Sprünge wieder wesentlich ansteigen zu lassen.

Erzwingt man durch einen von außen angelegten Zug eine Ausrichtung der Bereiche, — bei Nickel unter Zug beispielsweise quer zur angelegten Zugspannung — so erwartet man eine Abnahme der Zahl der BARKHAUSEN-Sprünge, weil Wandverschiebungen nicht mehr möglich sind, in dem Maße, wie alle Bereiche untereinander parallel gestellt werden. Zwischen zwei parallelen Bereichen ist nämlich jede Lage der

Tabelle 3.

Material Behandlung	Größenklassen									
	1,85—22,2	2,15—22,2	2,97—22,2	4,12—22,2	6,22—22,2	8,42—22,2	14,4—22,2	18,7—22,2		
<i>75% Ni + 25% Cu</i>										
Anlieferung $Q^2 = 2,4$	116665	72493	38651	7879	1540	575	124	—		
Glühen bei 1000° C $Q^2 = 2,32$	13980	6223	2387	275	14	3	—	—		
1% gereckt	117921	78298	51536	11845	2747	952	222	—	3	
Glühen bei 1200° C	621	54	13	5	—	—	—	—	—	
Durchgebogen unter dem eigenen Gewicht										
3% gereckt	36956	24115	15544	3314	704	207	41	—	—	
	96110	74276	52268	23390	10217	5140	2004	—	89	
<i>Eisendraht</i>										
Anlieferung $Q^2 = 5,8$	265922	214546	192683	137668	86990	58829	43479	14355		
Glühen bei 1000° C $Q^2 = 4,9$	199591	146228	122345	64782	32380	16907	7719	339		
<i>Eisennagel</i>										
Anlieferung $Q^2 = 2,9$	364946	213366	135224	22816	4583	1377	90	—	2	
Glühen bei 1200° C $Q^2 = 2,1$	88619	45342	12000	312	22	2	—	—	—	
3% gereckt	428276	257624	177563	51164	17018	9145	2941	—	415	
<i>Perminvar</i>										
Anlieferung $Q^2 = 27$	433105	?	284413	189126	114021	70283	69066	43165		
Glühen bei 800° C	75578	41530	25674	3524	407	85	15	—	2	
Glühen bei 1000° C	10507	6503	3455	1052	560	258	63	—	3	
Glühen bis Schmelzpunkt $Q^2 = 24,8$	4626	3325	1688	616	288	200	86	—	7	
<i>Carb. Nickel</i>										
Anlieferung	394683	279728	231737	106439	45376	23511	10282	856		
Glühen bei 1200° C	47629	14665	3449	179	20	8	5	—	4	
5% gereckt	528428	346538	254093	66688	16566	6504	2012	—	140	

Tabelle 4.

<i>Nickel</i> ohne Zug	143827	107863	86806	42822	19385	9921	4499	405	
Zug = 2,95 kg/mm ²	85510	57022	43394	16881	6047	2852	1142	—88	
Zug = 12,72 kg/mm ²	4722	2432	1232	354	88	33	16	4	
<i>Carb. Ni</i> ohne Zug	190124	137014	119567	57508	19143	7214	1727	33	
Zug = 12,72 kg/mm ²	2875	1668	818	191	76	40	9	—	4

Wand gleichberechtigt. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse einer solchen Messung.

Einen bemerkenswerten Unterschied beobachtet man, wenn man die Zahl der BARKHAUSEN-Sprünge einmal auf der Neukurve nach thermischer Abmagnetisierung mißt, das andere Mal nach Abmagnetisierung in einem Wechselfeld mit kontinuierlich auf Null abnehmender Amplitude. Der Anfangspunkt beider Neukurven ist also die pauschale Magnetisierung Null. Trotzdem sind diese beiden Zustände nicht gleichwertig, da nach thermischer Abmagnetisierung erheblich weniger BARKHAUSEN-Sprünge gezählt werden, als nach Abmagnetisierung im Wechselfeld (Fig. 12).

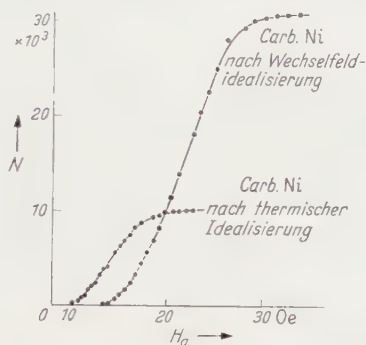


Fig. 12. BARKHAUSEN-Sprünge auf der Neukurve nach thermischer und wechselfeldidealer Abmagnetisierung.

Die Erklärung für die erwähnten Erscheinungen kann wohl nicht die sein, daß die Zahl der irreversiblen Prozesse in dem Maße abnimmt, wie die Zahl der in Tabelle 4 und Fig. 12 angegeben, mit der Apparatur gezählten BARKHAUSEN-Sprünge. In diesem Falle müßte nämlich die Größe der differentiellen irreversiblen Permeabilität und die Größe der Koerzitivkraft ebenfalls um Größenordnungen abnehmen, was ganz sicher nicht der Fall ist. Es ist vielmehr so, daß der Gesamtbetrag der irreversiblen Magnetisierungsänderung sich nicht ändert, daß aber diese Änderung nach der thermischen Abmagnetisierung in so kleinen BARKHAUSEN-Sprüngen abläuft, daß diese unterhalb der Empfindlichkeit der Apparatur liegen.

Die Annahme, daß durch geeignete thermische oder mechanische Behandlungen sich die Größe der BARKHAUSEN-Sprünge beeinflussen läßt, daß also ein großer Sprung sich aufteilt in viele kleine Sprünge oder auch umgekehrt, daß ein Zusammenschluß kleiner Sprünge zu einem großen stattfindet, wird gestützt durch eine Beobachtung von SOMMERKORN [16], welcher an einer wechselfeldidealisierten Eisen-Siliziumprobe (3% Si) mittels der Methode der BITTERSCHEN Streifen

zeigen konnte, daß nach mechanischer Beanspruchung dieser Probe eine Aufteilung eines Bereiches in mehrere kleinere Bereiche eintrat.

Dieser Zusammenschluß kleinerer Bereiche zu einem großen Bereich ist ein anderer Vorgang, als die im Hauptteil besprochene Kopplung der Bereiche über das innere Streufeld. Würde es sich nämlich um diese Kopplung handeln, so müßte man feststellen, daß der LEXISSche Divergenzquotient Q^2 für thermisch behandelte Proben mit sehr wenig gezählten Sprüngen wesentlich verschieden wäre von dem Q^2 unbehandelte Proben. Tabelle 3 zeigt jedoch, daß das nicht der Fall ist.

Mit der vorliegenden Methode kann man nicht unterscheiden, ob eine echte Unterteilung der Bereiche eintritt oder ob lediglich die Höhe der Hindernisse für eine Wandverschiebung abnimmt, so daß die Wand viele kleine Verschiebungen macht an Stelle einer großen. Eine Klärung dieser Frage kann man von einer Erweiterung und Fortführung der Versuche von SOMMERKORN erwarten, insbesondere wenn es gelingen würde, die Methode der BITTERSchen Streifen so zu verbessern, daß auch eine Beobachtung schnell ablaufender Wandverschiebungen möglich wäre. Dazu besteht aber bei der Trägheit des aufgebrachtten Kolloids wenig Aussicht. Eine Verbesserung in dieser Hinsicht bieten die Untersuchungen von WILLIAMS [17], welcher den magnetooptischen KERR-Effekt zur Sichtbarmachung der Bereiche benutzt. Entsprechende Untersuchungen sind im Gange.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur beschrieben, die es gestattet, die bei der Ummagnetisierung einer ferromagnetischen Probe auftretenden irreversiblen Prozesse, die sog. BARKHAUSEN-Sprünge durch ihre Induktionswirkung auf ein Solenoid zu messen. Die induzierten Impulse werden dazu geeignet verstärkt und in mehreren Zählern je nach ihrer Größe gezählt.
2. Die statistische Auswertung der erhaltenen Verteilungen zeigt, daß sich kein Mittelwert für die Größe der BARKHAUSEN-Sprünge angeben läßt, da keine normale Verteilung um einen Mittelwert besteht.
3. Es wird angenommen, daß mehrere kleine Sprünge zu schnell aufeinander folgen, um von der Apparatur noch aufgelöst werden zu können. Sie werden daher als ein großer Sprung gezählt und täuschen dadurch eine anormale Verteilung vor.
4. Diese anormale Verteilung ist unabhängig davon, wie schnell das Außenfeld variiert wird.
5. Da das Oszillogramm der BARKHAUSEN-Sprünge zeigt, daß immer mehrere Sprünge in sehr kurzen Abständen aufeinanderfolgen, schließt man, daß die Sprünge sich durch Kopplung über ihr Streufeld gegenseitig beeinflussen und mitreißen. Die Größe der Kopplung kann durch Messung des LEXISSchen Divergenzquotienten Q^2 berechnet werden.
6. Diese Kopplung wird dafür verantwortlich gemacht, daß die irreversible Nach-

wirkung bei manchen Proben schon nach kurzen Zeiten proportional zum Logarithmus der Zeit wird, während bei Proben mit kleinem Q^2 diese Proportionalität erst nach viel längeren Zeiten eintritt.

Ich danke Herrn Professor WALTHER GERLACH für die Anregung zu dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die mir unter anderem zwei der benötigten Zählwerke zur Verfügung stellte.

Literatur.

- [1] BECKER, R., u. W. DÖRING: Ferromagnetismus. Berlin 1933. — [2] BLOCH, F.: Z. Physik **74**, 295 (1932). — [3] BOZORTH, R. M., and J. F. DILLINGER: Phys. Rev. **35**, 733 (1930). — [4] TYNDALL, E. P. T.: Phys. Rev. **24**, 439 (1924). — [5] CLASH, R. F., and F. BECK: Phys. Rev. **47**, 158 (1935). — [6] GERLACH, W., u. P. LERTES: Phys. Z. **20**, 401 (1919). — [7] TEBBLE, R. S., J. SKIDMORE and W. CORNER: Proc. Phys. Soc. Lond. **63**, 739 (1950). — [8] WWEDENSKY, B.: Ann. Phys. **64**, 609 (1921). — [9] POHL, W.: Lehrbuch der Physik (Mechanik), S. 197. Berlin 1944. — [10] KOHLRAUSCH, F.: Prakt. Phys. Leipzig **1950**, 299. — [11] Handbuch der Exp. Phys. Bd. XV, S. 785. Leipzig 1928. — [12] COURVOISIER, P.: Sitzgsber. der Bayr. Akad. der Wiss. 1945 I. — [13] KRANZ, J.: Diss. Bonn 1948. — [14] KUHLMANN, D.: Z. Physik **124**, 468 (1948). — [15] SNOEK, J. C.: Physica, Haag **6**, 797 (1939). — [16] SOMMERKORN, G.: Naturwiss. **40**, 219 (1953). — [17] WILLIAMS, H. J., F. G. FOSTER and E. A. WOOD: Phys. Rev. **82**, 119 (1951).

München, I. Physikalisches Institut der Universität.

Untersuchungen an einem Wasserstoff-Hochdruckbogen.

Von

WALTER NISSEN.

Mit 7 Figuren im Text.

(Eingegangen am 25. Juni 1954.)

Das Spektrum eines H_2 -Bogens wurde bei Drucken zwischen 10 und 140 Atm. untersucht. Bei einem Bogendurchmesser von wenigen Zehntelmillimetern und einer Stromstärke von 10 Amp sind im mittleren Abschnitt des Bogens Temperaturen von etwa $15000^\circ K$ gemessen, in der Nähe der zugespitzten Kathode bis $20000^\circ K$. Für diese Temperaturen, die durch Vergleich des gemessenen Linienprofils von H_β mit dem nach der HOLTSMARKSchen Theorie berechneten ermittelt wurden, stimmen die gemessenen Intensitäten des H^- -Kontinuums mit den berechneten überein. Bestimmt man umgekehrt aus der gemessenen Intensität des H^- -Kontinuums die Temperatur der Entladung, so kann man unabhängig von der Gestalt des berechneten Linienprofils und dem Verbreiterungsmechanismus von H_β zu Temperaturwerten gelangen; diese liegen um 1500° niedriger als die nach der HOLTSMARKSchen Theorie ermittelten. Gründe hierfür werden am Schluß der Arbeit diskutiert.

I. Einleitung.

In einer vorangegangenen Arbeit [1], [2] wurde für einen in Wasserstoff bei Unterdruck brennenden Lichtbogen die Druckabhängigkeit der Temperatur und der Intensität des H^- -Kontinuums untersucht. Es ergab sich dabei eine Zunahme der Temperatur mit dem Druck, sowie ein der Theorie entsprechendes Anwachsen des H^- -Kontinuums. Die erhaltenen Resultate bezogen sich lediglich auf einen Druckbereich von 0,4 bis 1,0 Atm. Es erschien daher wünschenswert, die Messungen in Wasserstoff auch bei höheren Drucken durchzuführen. Im folgenden wird zunächst eine Apparatur beschrieben, die die Untersuchung eines Lichtbogens bei H_2 -Drucken zwischen 10 und 140 Atm zuläßt. Auch in dem so erweiterten Druckbereich variiert das H^- -Kontinuum entsprechend den Erwartungen der Theorie. Damit zeigt sich eine Möglichkeit, durch Messung der Intensität dieses Kontinuums mit Hilfe der Theorie der Kontinuen Temperaturwerte zu ermitteln (Teil IV dieser Arbeit), während das früher benutzte Verfahren zur Temperaturmessung auf der Theorie der Linienverbreiterung basiert. Die beiden Methoden der Temperaturbestimmung sind also unabhängig voneinander. Die Resultate beider Methoden weichen etwas voneinander ab, was im letzten Teil der Arbeit diskutiert werden soll.

II. Der Wasserstoff-Hochdruck-Lichtbogen.

a) Beschreibung der Apparatur.

Um einen Lichtbogen in Wasserstoffgas bei hohen Drucken und nicht zu geringem Elektrodenabstand brennen zu können, scheint nach den Erfahrungen von SURTS [3] die Verwendung einer Wirbelstabilisierung unerlässlich zu sein. — Das Schema der hier benutzten Apparatur ist daher folgendes:

Der Bogen brennt in einem sehr kräftig gebauten, zylindrischen Stahltopf, der über ein Spezial-Reduzierventil an eine der handelsüblichen, mit Wasserstoff gefüllten Stahlflaschen angeschlossen wird. Fig. 1 stellt den Drucktopf maßstabsgetreu im Schnitt dar. Zur Erzeugung eines H_2 -Stabilisierungswirbels ist der Topf innen mit einer entsprechenden Gasführung, der sog. „Turbine“, versehen. Der Gasaustritt erfolgt über ein Nadelventil und eine Schlauchleitung ins Freie. Mit Hilfe des Reduzier- bzw. des Nadelventils kann sowohl der Druck im Topf, wie die zum Zwecke des Stabilisierens pro Zeiteinheit diesen durchströmende Wasserstoffmenge in weiten Grenzen variiert werden.

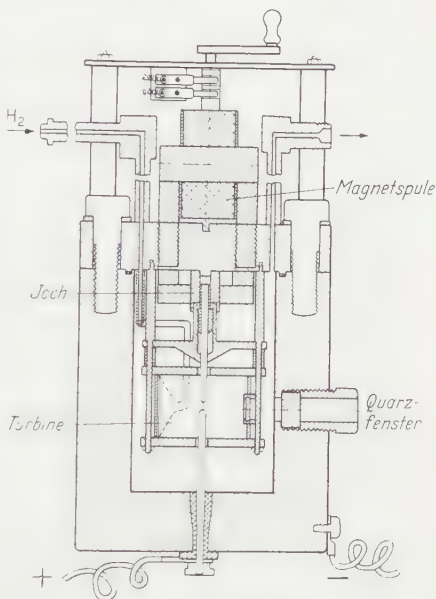


Fig. 1. Schnittzeichnung der Hochdruck-Lichtbogen Apparatur. Unwesentlich vereinfacht.

Die Elektroden des Lichtbogens bestehen aus Wolfram; die Kathode ist oberhalb der Anode angebracht und zu einem 90° -Kegel zugespitzt. Die halbkugelig abgerundete Anode wird über eine druckdichte, isolierte Stromdurchführung mit der Stromquelle verbunden.

Die Turbine besteht im wesentlichen aus einem Hohlzylinder (Durchmesser 7 cm, Höhe 5 cm) mit einer flachen, tangential gerichteten Düse. Die Seiten des Zylinders werden durch zwei kreisförmige Platten gebildet, deren Mitten mit 8 mm-Bohrungen versehen sind, durch die die Wolframelektroden (6 mm \varnothing) in das Innere des Zylinders hineinragen. Die Düse dient dazu, einen flachen, die ganze Höhe des Zylinders ausfüllenden Gasstrahl hoher Geschwindigkeit zu erzeugen¹. Dieser läßt

¹ Die Düse kann mittels zweier Schrauben sehr genau auf optimale Weite eingestellt werden: bei zu weiter Düse wird das Gas nicht genügend beschleunigt; bei zu enger Einstellung ist die Reibung in derselben zu groß.

einen kräftigen, stabilisierenden Wirbel entstehen; schließlich gelangt das Gas durch die zentralen Bohrungen der Seitenwände in den übrigen Raum des Drucktopfes und entweicht durch das Nadelventil und die Schlauchleitung ins Freie. Der Zylinder wie auch der Drucktopf sind für seitliche Beobachtung mit je einem Quarzfenster versehen. Die Stabilisierungseinrichtung ist an einem 4 cm starken Messingdeckel befestigt, mit dem der Drucktopf verschlossen wird.

Zum Zünden des Bogens und zur Einstellung der Bogenlänge kann die obere Elektrode von außen mittels magnetischer Übertragung in Richtung ihrer Längsachse vor- und zurückgeschraubt werden¹. Einzelheiten und Abmessungen dürften aus der Fig. 1 hervorgehen.

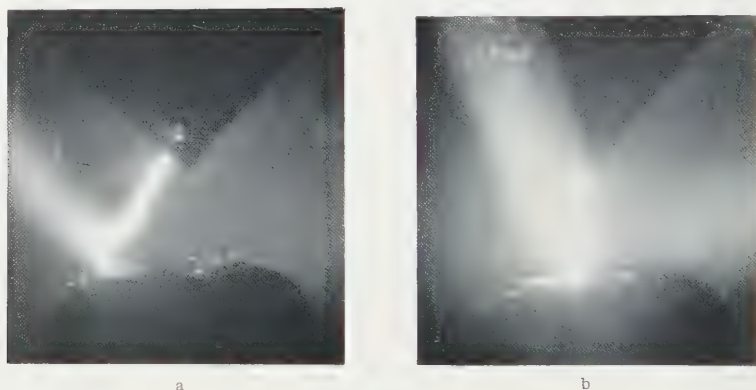


Fig. 2 a u. b. Momentaufnahmen des Wasserstoffbogens bei 10 Amp und 30 Atm. Elektrodenabstand: 2 mm, Belichtungszeit: $\frac{1}{2000}$ sec. a Ohne Stabilisierung; b H_2 -Stabilisierungsmenge auf Normalbedingungen umgerechnet etwa $\frac{1}{2}$ Liter pro Sekunde.

b) Beschreibung des Lichtbogens.

Charakteristisch für den Wasserstoff-Hochdruckbogen ist sein geringer Durchmesser. Während der Unterdruckbogen (30 Amp) [1], [2] bei 0,4 Atm noch einen Durchmesser von etwa 4 mm hat, schnürt sich der Bogen bei 1,0 Atm auf ungefähr 2,5 mm zusammen. Bei einem Überdruck von 20 bis 140 Atm und einem Bogenstrom von 10 Amp hat die auffallend scharf abgegrenzte Entladung einen Durchmesser von nur noch wenigen Zehntelmillimetern (s. Fig. 2), der in der Nähe der Kathode am kleinsten ist². Die Einschnürung des Bogens ist in weiten Grenzen von der Stärke der Wirbelstabilisierung unabhängig. Bei ge-

¹ Diese magnetische Bewegungseinrichtung erlaubt bei kurzzeitiger Überlastung der Magnetspule (normalerweise 5000 Amp-Windungen) die an der Spitze miteinander verschmolzenen Elektroden auseinander zu brechen.

² Im Zusammenhang mit der starken Einschnürung des Bogens sei erwähnt, daß der radial nach innen gerichtete magnetische Druck (Folge des Eigenmagnetfeldes des Bogens) weniger als 2,5 Torr beträgt.

ringen Drucken und Bogenlängen kann auf die Wirbelstabilisierung sogar ganz verzichtet werden; allerdings stellt sich der Bogen dann schief (Fig. 2a).

Vor der Anode erleidet der Bogen eine Störung durch den mit großer Geschwindigkeit von der Anode hervorschießenden Wolframdampfstrahl. Letzterer steht bei nicht zu starker Stabilisierung stets schief zum eigentlichen Bogen (Fig. 2b)¹.

Der Spannungsbedarf des Bogens ist, wie zu erwarten war, hoch. Für den 2,0 mm langen 10 Amp-Bogen wurde bei 10 bis 40 Atm eine Spannung von etwa 80 V gemessen, die mit wachsendem Druck immer steiler anstieg und bei 140 Atm 200 V erreichte. Wegen dieses starken Spannungsabfalles und des geringen Bogendurchmessers ist die Energiedichte groß. Sie beträgt im mittleren Abschnitt des Bogens bei einem Bogendurchmesser von 0,4 mm 8000 kW/cm³, in Kathodennähe etwa das Zehnfache. Die Stromdichte wird entsprechend 8000 bzw. 80000 Amp/cm². Diese Beträge werden bei einer Gesamtleistung von 2 kW erreicht.

c) Spektroskopische Beobachtung.

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurde ein Zweiprismen-Glasspektrograph verwendet. Das untersuchte Spektralgebiet reichte von 4000 bis 5600 Å; die Dispersion betrug 8 bis 12 Å/mm, die Spaltweite $\frac{2}{100}$ mm. Der vertikal brennende Bogen wurde mittels eines Tessars und zweier Spiegel vergrößert und um 90° gekippt auf den Spektrographenspalt abgebildet. Als Strahlungsnormal diente der positive Krater des Kohlebogens [4]². Spektral zerlegte Stufen sind zusammen mit 2 bis 4 Wasserstoffspektren jeweils auf der gleichen Photoplatte (Hauff-Modula, 18/10° DIN) aufgenommen. Die unterschiedlichen Intensitäten der Wasserstoffbögen wurden mit einer im Tessar befindlichen Irisblende ausgeglichen. Die Belichtungszeiten des Wasserstoffbogens betrugen 0,1 sec, die des Strahlungsnormal 0,5 sec. Für die Auswertung der Spektralaufnahmen wurde ein visuelles Zeiss-Schnellphotometer bzw. ein im Institut gebautes Registrierphotometer benutzt³.

Die spektroskopischen Aufnahmen zeigten, daß der Lichtbogen ausschließlich das H-Spektrum aussendet, ebenso ausschließlich emittiert die

¹ Bei einem Bogenstrom von 50 Amp ist die Verdampfung des Wolframs so stark, daß beide Quarzfenster nach einer Brenndauer von wenigen Sekunden mit einem schwarzen W-Überzug bedeckt waren, der bei 10 Amp jedoch nicht in Erscheinung trat.

² Spektralreine Kohlen für das Strahlungsnormal lieferte die Firma Ringsdorf in Mehlen a. Rh.

³ Verfasser dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung des Photometers sowie der Firma Roland Risse, Flörsheim, für freundliche Überlassung von Registrierpapier.

Anodenstichflamme das Spektrum des Wolframs. In der oberen Hälfte des Bogens sind bei einer Stabilisierungsmenge von 1 Liter H_2 pro Sekunde (Normalbedingungen) Wasserstoffbogen und Wolframdampfstrahl stets räumlich getrennt. Sämtliche Aufnahmen sind unter diesen Verhältnissen gemacht. Der Druck wurde zwischen 10 und 140 Atm variiert, der Elektrodenabstand betrug 2,0 mm, der Bogenstrom 10 Amp. Für die spektroskopische Temperaturbestimmung sind sowohl Aufnahmen vom mittleren Abschnitt des Bogens gemacht worden, als auch von der unmittelbaren Umgebung der Kathode, in der die Energiedichte am größten ist.

In Fig. 3 sind einige typische, gemessene Intensitätsverteilungen wiedergegeben. Die Einsenkung in der Mitte von H_β ist bei höheren Drucken sehr klein. Sie liegt für 20 Atm bereits innerhalb der Meßgenauigkeit. Der blaue Flügel von H_γ geht direkt in das Grenzkontinuum über.

Der Bogen kommt der Idealform eines homogenen Kanals sehr nahe. Sein Durchmesser erschien auf photographischen Aufnahmen auch dann noch von gleicher Größe, wenn die Belichtung um den Faktor 1200 geändert wurde. Auch die photographisch-photometrische Messung der radialen Intensitätsverteilung des Bogens ergab einen annähernd homogenen Kanal, so daß sich bei Auswertung der Spektren Korrekturen auf homogene Schicht erübrigten.

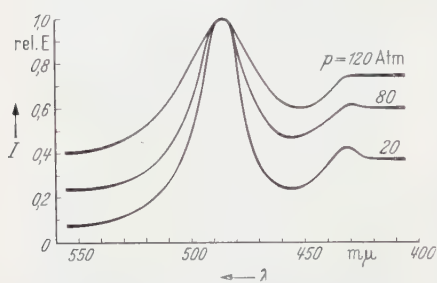


Fig. 3. Gemessene Intensitäten im Spektrum des reinen Wasserstoffbogens in relativen Intensitätseinheiten. Die Meßgenauigkeit ist durch die Strichdicke gekennzeichnet.

III. Elektronendichte und Temperatur.

Zur spektroskopischen Bestimmung der Elektronendichte und Temperatur wird nach bekannten Verfahren das in relativen Intensitätseinheiten gemessene Profil der aus optisch dünner Schicht emittierten Linie H_β herangezogen: Indem man das gemessene Profil und die nach der HOLTSMARKSchen Theorie [5] von SCHMALJOHANN [6] berechnete Kontur, wie Fig. 4 zeigt, im roten Flügel von H_β (unter Normierung auf gleiche Fläche) zur Deckung bringt, läßt sich die Normalfeldstärke F_n bestimmen [7]. Daraus berechnet man die Dichte der zur Linienverbreiterung beitragenden (geladenen) Partikel N nach der Formel

$$F_n = 2,61 \cdot e \cdot N^{2/3}. \quad (1)$$

Aus der LENZschen Bedingung [8]

$$\Delta\omega \cdot T \gg 1 \quad (2)$$

folgt, daß $N = n_i$ ist; wegen der Quasineutralität im Bogenplasma gilt ferner $n_i = n_e$ (n_i Ionendichte, n_e Elektronendichte). In Fig. 5 sind die so bestimmten Elektronendichten in Abhängigkeit vom Druck wiedergegeben. Der Druck ist auf $\pm 0,5$ Atm genau gemessen; die Stromstärke des Bogens hat den Wert $10,0 \pm 0,2$ Amp. Insgesamt ergibt sich auf Grund der Versuchsbedingungen ein Fehler für F_n von $\pm 10\%$ und für n_e von $\pm 15\%$.

Die Meßreihe für $n_e(p)$ (Fig. 5) schließt sich zwanglos an die Meßwerte für den Unterdruckbogen [I] an. — Die Elektronendichten im Hochdruckbogen mit Wasserdampfplasma nach PETERS [9] sind etwa 4mal kleiner.

Da nunmehr Elektronendichte, Ionendichte und der Druck bekannt sind, kann die Temperatur mit Hilfe der SAHA-Gleichung berechnet werden. Vorausgesetzt ist, daß das Plasma als ideales Gas angesehen werden darf und lokales, thermisches Gleichgewicht vorliegt. Die Ionisierungsspannung wird nach UNSÖLD [10] wegen der Mikrofelder der Ionen und Elektronen um den Betrag

$$\Delta\chi = 7 \cdot 10^{-7} n_e^{1/3} [\text{eV}]$$

(entsprechend 5 bis 8%) erniedrigt. Das Ergebnis der Temperaturbestimmung ist in Fig. 6 wiedergegeben. Der durch die Versuchsbedingungen gegebene maximale Fehler von T beträgt $\pm 3\%$.

Die Temperatur ist praktisch im ganzen untersuchten Druckbereich konstant und beträgt etwa $15\,000^\circ\text{K}$. Dieser Wert schließt sich bestens an die Messungen bei Unterdruck an. Dort wurde bei Steigerung des Druckes von 0,4 auf 1,0 Atm eine Erhöhung der Temperatur von $10\,000$ auf $12\,500^\circ\text{K}$ gemessen. Wendet man dasselbe Verfahren der Temperaturmessung auf Gebiete des Bogens in Kathodennähe an, so erhält man höhere Temperaturen und zwar

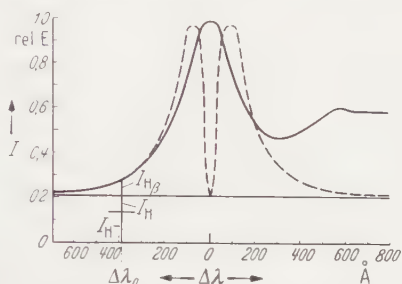


Fig. 4. Intensitätsverteilung im Spektrum des Wasserstoffhochdruckbogens bei 80 Atm und 10 Amp. Das Linienprofil von H_β nach SCHMALJOHANN ist gestrichelt gezeichnet.

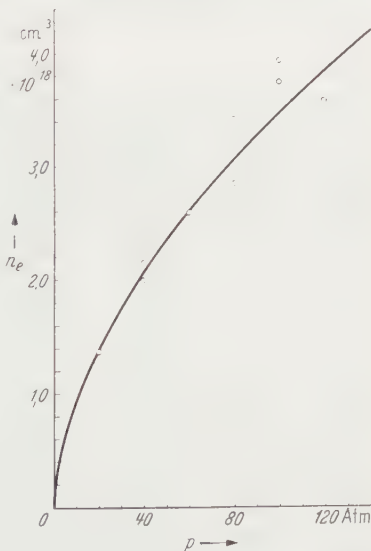


Fig. 5. Elektronendichte n_e aus dem Verlauf der Linienflügel von H_β bestimmt.

c.p. relativ um so höher, je kleiner der Druck ist. Ein Verständnis hierfür gewinnt man aus der Betrachtung der n_e/p Diagramme.

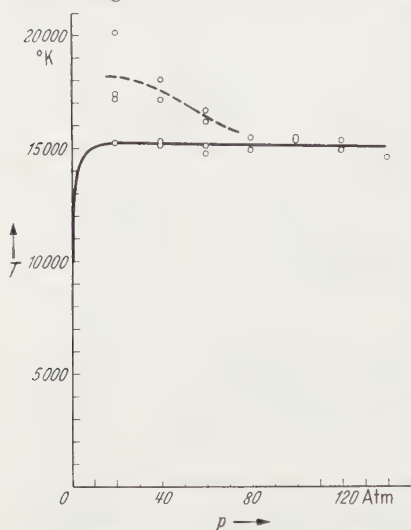


Fig. 6. Temperatur $T(p)$ bei einem Bogenstrom von 10 Amp. — Im mittleren Abschnitt des Bogens. --- In unmittelbarer Nähe der Kathode.

Aus der SAHA-Gleichung folgt nämlich, daß Elektronendichten, denen die gleiche Temperatur entspricht, in einem solchen Diagramm auf Kurven der Form $n_e \sim p^{-1/2}$ liegen. Diese Isothermen haben bei kleineren Drucken einen geringeren Abstand voneinander als bei großen. Daher entspricht eine Erhöhung von n_e bei kleinen Drucken einer relativ großen Temperatursteigerung und umgekehrt. In Kathodennähe sind infolge der stärkeren Einschnürung des Bogens die Elektronendichten höher als im mittleren Bogenabschnitt, man wird also in Kathodennähe bei kleineren Drucken eine stärkere Temperaturerhöhung erwarten. Für 20 Atm erhält man

Tabelle 1.

Druck p [Atm]	Bogenstrom I [Amp]	Halbwerts- breite H_β $\Delta \lambda_{H_\beta}$ [Å]	Normal- feldstärke F_n [CGS]	Elektronen- dichte $10^{-18} \cdot n_e$ [cm ⁻³]	Temperatur T [°K]	Ionisierungsgrad α —
10	50	180	1640	1,50	19500	0,41
10	50	160	1420	1,20	16850	0,29
20	10	180	1540	1,36	15250	0,15
40	10	180	1990	2,00	15100	0,11
40	10	190	2090	2,15	15300	0,12
60	10	280	2190	2,31	14700	0,08
60	10	250	2370	2,59	15100	0,09
80	10	270	2510	2,84	14850	0,07
80	10	280	2840	3,40	15400	0,09
100	10	310	3120	3,93	15400	0,09
100	10	350	3020	3,74	15250	0,08
120	10	400	3300	4,28	15250	0,08
120	10	380	3000	3,57	14800	0,06
140	10	410	3840	3,40	14450	0,05
20	10	230	2470	2,77	20150	0,39
20	10	180	2050	2,09	17200	0,25
20	10	220	2110	2,18	17400	0,27
40	10	370	3140	3,97	18050	0,25
40	10	380	2840	3,40	17150	0,20
60	10	390	3040	3,55	16150	0,13
60	10	430	3160	4,00	16650	0,16

Im mittleren Abschnitt
des Bogens

In Kathoden-
nähe

Temperaturen, die im Mittel um etwa 3000° über den im mittleren Bogenabschnitt gemessenen liegen (s. Fig. 6). Mit wachsendem Druck fällt diese Differenz auf 2200° (bei 40 Atm) und schließlich 1500° (60 Atm) ab.

Da die Ionendichte und Temperatur bekannt sind, kann der Ionisierungsgrad α nach der Formel

$$\alpha = \frac{n_i \cdot k \cdot T}{p_{\text{Ges}}}$$

berechnet werden (k BOLTZMANN-Konstante; p_{Ges} Gesamtdruck). Die errechneten Werte sind in Tabelle 1 mit aufgeführt, die eine Zusammenstellung aller Ergebnisse dieses Kapitels enthält¹.

IV. Das H^- -Kontinuum.

a) Messung des H^- -Kontinuums.

Das Elektronenaffinitätskontinuum des neutralen Wasserstoffatoms ist bisher nachgewiesen worden:

1. In einer Funkenentladung durch H_2 -Gas im abgeschlossenen GEISLER-Rohr von geringem Volumen. Druck: 20, ~ 40 und 60 Atm. Temperaturen: 12500 bis 15600°K [11].

2. Im wirbelstabilisierten Wasserstoffbogen. Druck: 0,4 bis 1,0 Atm. Temperaturen: 10000 bis 12500°K [1].

3. Im Wasserdampfbogen. Druck: 25 bis 150 Atm. Temperaturen: 11400 bis 12000°K [9].

Im Wasserstoff-Hochdruckbogen sind hier bei 40, 60, 80, ... 140 Atm Temperaturen von etwa 15000°K gemessen worden (Abschnitt III). Unter diesen Gegebenheiten beträgt der (absolute) Absorptionskoeffizient des H^- -Kontinuums im roten Flügel von H_β $\kappa_H = 0,1$ bis $0,7 \text{ cm}^{-1}$; das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten bzw. der Intensitäten von H^- -Kontinuum zu H -Kontinuum ist $\frac{\kappa_H}{\kappa_H} = \frac{I_H}{I_H} = 0,7$ bis $1,5$ [12].

Für den H^- -Nachweis wurde das Verhältnis $\frac{I_{H^-}}{I_H}$ bestimmt. Die Intensitäten I_{H_β} der Linienflügel von H_β und die Intensität I_H des Wasserstoffkontinuums können berechnet werden, ebenfalls eine Stelle $\Delta\lambda_0 = \Delta\lambda_0(T, p, F_n)$ der Wellenlängenskala, für die $I_{H_\beta} = I_H$ ist (s. [1] und Fig. 4). Da I_{H_β} und $I_H + I_{H^-}$ gemessen werden können, läßt sich $\frac{I_{H^-}}{I_H}$ angeben. Zur Berechnung von $\Delta\lambda_0$ sind für die betreffenden Aufnahmen die speziellen nach SCHMALJOHANN ermittelten Temperaturen und Normalfeldstärken benutzt. Tabelle 2 gibt das gemessene und berechnete Verhältnis $\frac{I_{H^-}}{I_H}$ wieder. Die Abweichungen des Experimentes

¹ Der Wert der Halbwertsbreite ist verhältnismäßig ungenau.

von der Theorie liegen innerhalb der Fehlergrenzen insbesondere eines Temperaturfehlers von $\pm 3\%$.

Tabelle 2.

p [Atm]	40	60	80	100	120	140
$\frac{I_{H^-}}{I_H}$ gemessen	1,9	2,3	1,7	2,2	2,2	2,4
$\frac{I_{H^-}}{I_H}$ berechnet	0,8	0,9	1,1	1,2	1,1	2,0

b) Heranziehung des H^- -Kontinuums zur Temperaturmessung.

Da wegen der ausschließlichen Verwendung von Wasserstoffgas und der hohen Temperaturen außer I_H und I_{H^-} keine weiteren Kontinuen

auftreten, erscheint es möglich, das H^- -Meßverfahren auf Grund seiner starken Temperaturempfindlichkeit umzukehren und zur Temperaturmessung heranzuziehen.

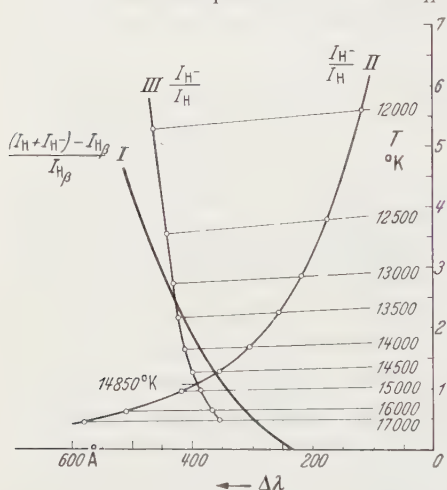


Fig. 7. Kurve I: $\frac{(I_H + I_{H^-}) - I_{H\beta}}{I_{H\beta}}$ gemessen im roten Flügel von H_β in Abhängigkeit von $\Delta\lambda$ für die in Fig. 4 wiedergegebene Intensitätsverteilung. Kurve II: $\frac{I_{H^-}}{I_H}$ berechnet für die jeweilige (variable) Temperatur $T(\Delta\lambda_0)$, für die bei $p = 80$ Atm $\frac{I_{H\beta}}{I_H}(T, \Delta\lambda_0) = 1$ ist. Die Abszissenskala gibt $\Delta\lambda_0$ an, $T(\Delta\lambda_0)$ ist seitlich angemerkt. Kurve III: Wie II jedoch ist das SCHMALJOHANNsche Linienprofil durch das gemessene ersetzt.

(= Abszissenskala) eine bestimmte Temperatur $T(\Delta\lambda_0)$ festgelegt wird, die das dargestellte Verhältnis $\frac{I_{H^-}}{I_H}(T)$ ebenfalls als Funktion von $\Delta\lambda_0$ bestimmt¹. Den Zusammenhang zwischen $\frac{I_{H^-}}{I_H}$ und der Temperatur $T(\Delta\lambda_0)$ zeigen die an II angebrachten Temperaturmarken an.

¹ $\frac{I_{H^-}}{I_H}$ wurde der Arbeit von E. VITENSE [12] entnommen.

In Fig. 7 sind die Verhältnisse für eine bei $p = 80$ Atm gewonnene Aufnahme wiedergegeben. Kurve I gibt die gemessenen Beträge $\frac{(I_H + I_{H^-}) - I_{H\beta}}{I_{H\beta}}$ (vgl. Fig. 4) in

Abhängigkeit von $\Delta\lambda$ an ($\Delta\lambda$ Wellenlängenabstand von der Linienmitte; $I_H + I_{H^-}$ ist die gemessene Intensität des Untergrundes). Die Kurve II ist dadurch erhalten, daß das theoretisch bekannte Verhältnis

$$\frac{I_{H\beta}}{I_H}(T, \Delta\lambda) = \frac{\kappa_{H\beta}}{\kappa_H}(T, \Delta\lambda) = 1$$

gesetzt wird ($\Delta\lambda \rightarrow \Delta\lambda_0$, s. oben) und dadurch für jedes $\Delta\lambda_0$

a) Bei bekannter Temperatur (z. B. 14850°K) liest man an Hand der T -Marken auf Kurve II das von E. VITENSE berechnete Verhältnis $\frac{I_{H^-}}{I_H} (=1,1)$ und $\Delta\lambda_0 (=390 \text{ \AA})$ ab. Für dieses $\Delta\lambda_0$ ($I_{H\beta} = I_H$) liefert Kurve I das gemessene $\frac{(I_H + I_{H^-}) - I_{H\beta}}{I_{H\beta}} = \frac{I_{H^-}}{I_H} (=1,7)$.

b) Zur Temperaturbestimmung (Umkehrung des H^- -Meßverfahrens) liest man im Schnittpunkt von I und II an den Temperaturmarken T ($=14500^\circ \text{K}$) direkt ab¹.

Der Vorzug dieses Temperaturmeßverfahrens liegt darin, daß (zur Konstruktion der Kurve I) lediglich der Untergrund, die relative Intensitätsverteilung an der Stelle $\Delta\lambda_0$ und der Druck bekannt zu sein brauchen. Beispielsweise kann T auch dann bestimmt werden, wenn H_β lediglich in relativen Intensitätseinheiten gemessen wird und in der Mitte optisch dick ist.

Eine entscheidende Voraussetzung für die Anwendung dieses Verfahrens ist, daß keine an deren Kontinuen vorhanden sein dürfen. Bei Anwesenheit unberücksichtigter Kontinuen der Intensität I_X muß von dem (falsch) gemessenen $\frac{(I_H + I_{H^-}) - I_{H\beta}}{I_{H\beta}}$ (Kurve I) der Betrag $\frac{I_X}{I_{H\beta}}$ abgezogen werden.

Bei der Berechnung der Kurve II (Fig. 7) ist für den Absorptionskoeffizienten $\kappa_{H\beta}$ in Abhängigkeit von $\Delta\lambda$ das von SCHMALJOHANN berechnete Linienprofil zugrunde gelegt. Um die Temperatur unabhängig von der HOLTSMARKSchen Theorie aus der Theorie der Kontinuen ermitteln zu können, ist folgende Abänderung zweckmäßig:

Das Linienprofil nach SCHMALJOHANN $S(\alpha)$ wird durch die gemessene Intensitätsverteilung $M(\Delta\lambda)$ des Linienprofils von H_β ersetzt, deren Fläche auf 1 normiert ist; $\int_{-\infty}^{+\infty} M(\Delta\lambda) d\Delta\lambda = 1$. Der Absorptionskoeffizient pro H-Atom im zweiten Quantenzustand wird somit [7]

$$\kappa_{H\beta}(\Delta\lambda) = \frac{\pi \cdot e^2 \cdot f \cdot \lambda^2}{m \cdot c^2} \cdot M(\Delta\lambda).$$

Mit diesem „experimentellen“ Absorptionskoeffizienten $\kappa_{H\beta}(\Delta\lambda)$ wird wie vor aus $\frac{\kappa_{H\beta}}{\kappa_H}(T, \Delta\lambda, p) = 1$ für $p = \text{const}$ und verschiedenes T das $\Delta\lambda_0$ ausgerechnet. Statt der Kurve II erhält man jetzt Kurve III, und im Schnittpunkt von I und III die Temperatur ($T = 13300 \pm 500^\circ \text{K}$). Damit ist das Temperaturmeßverfahren sowohl von der Gestalt des SCHMALJOHANNschen Linienprofils $S(\alpha)$ unabhängig wie auch von der

¹ Der Fehler von T ist weitgehend von der Größe des Verhältnisses $\frac{I_{H^-}}{I_H}$ unabhängig; das gleiche gilt im Falle a) für den relativen Fehler von $\frac{I_{H^-}}{I_H}$.

durch SAHA-Gleichung und Gl. (1) bzw. (2) bedingten Temperaturabhängigkeit des Verbreiterungsmechanismus der Wasserstofflinien.

Die durch Vergleich des SCHMALJOHANNschen Linienprofils mit dem gemessenen unter Benutzung der SAHA-Gleichung ermittelten Temperaturen (Tabelle 1) sind im untersuchten Druckbereich (40 bis 140 Atm) im Mittel um 10% größer als die unabhängig von der HOLTSMARKschen Theorie durch die Messung von I_H und $I_{H'}$ (Schnittpunkt Kurve I und III) bestimmten. Dieser Unterschied dürfte als Fehler der nach SCHMALJOHANN ermittelten Temperatur aufzufassen sein, da das gemessene und das berechnete Linienprofil lediglich im äußeren Flügel miteinander zur Deckung gebracht werden können (Fig. 4), und der Einfluß der Elektronen auf die Linienverbreiterung (der LENZschen Bedingung zufolge) nicht berücksichtigt wird.

H. GRIEM hat versucht, die Verbreiterung durch die Elektronen mit zu berücksichtigen. Auf Grund des von ihm angegebenen H_β -Profils erhält man Elektronendichten, die im vorliegenden Falle um einen Faktor 3 bis 4 kleiner sind als die nach SCHMALJOHANN bestimmten. Man berechnet daraus mit Hilfe der SAHA-Gleichung Temperaturen, die noch um etwa 1500° kleiner sind als die durch die Messung von I_H und $I_{H'}$ (unabhängig vom SCHMALJOHANNschen Linienprofil) bestimmten. H. GRIEM versucht diese Differenz zu erklären, indem er annimmt, daß bei den hohen Elektronendichten Mehrfachstöße der Elektronen auftreten.

Herrn Professor Dr. W. LOCHTE-HOLTGREVEN, der diese Arbeit anregte, möchte ich auch an dieser Stelle für die großzügige Förderung meines Studiums sehr herzlich danken.

Literatur.

- [1] LOCHTE-HOLTGREVEN, W., u. W. NISSEN: Z. Physik **133**, 124 (1952). — [2] NISSEN, W.: Diplomarbeit Kiel 1952. — [3] SUITS, C. G.: Phys. Rev. **52**, 136, 245 (1937). — J. Appl. Phys. **10**, 203 (1939). — [4] EULER, J.: Phys. Verh. **42** (1950). — Z. angew. Phys. **3**, 260 (1951); **5**, 64 (1953). — [5] HOLTSMARK: Z. Physik **20**, 162 (1919). — Ann. Phys. **58**, 577 (1919). — [6] SCHMALJOHANN, P.: Staatsexamensarbeit Kiel 1936. — [7] UNSÖLD, A.: Physik der Sternatmosphären. Berlin 1938. — [8] LENZ, W.: Z. Physik **80**, 423 (1933). — [9] PETERS, TH.: Z. Physik **135**, 573 (1953). — [10] UNSÖLD, A.: Z. Astrophys. **24**, 355 (1948). — [11] FUCHS, R.: Z. Physik **130**, 69 (1951). — [12] VITENSE, E.: Himmelswelt **56**, 33 (1949).

Kiel, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Gesetzmäßigkeiten in Elektronenbeugungsaufnahmen von Antimonschichten mit Textur.

Von
ULRICH ZORLL.

Mit 3 Figuren im Text.

(Eingegangen am 18. Juli 1954.)

Dünne Schichten des rhomboedrischen Antimons, die durch Aufdampfen auf ein Kollodiumhäutchen im Hochvakuum hergestellt wurden und bei denen die Kristallite mit ihrer 111-Ebene parallel zur Häutchenoberfläche ausgerichtet sind, zeigen bei Durchstrahlung mit schnellen Elektronen ausgeprägte Texturen. Es wird abgeleitet, daß bei dieser Kristallitanordnung die Interferenzreflexe bei beliebigen Winkeln, unter denen der Elektronenstrahl auf die Schicht einfällt, immer auf einem System von Geraden und Ellipsen und bei Einfallswinkeln über 34° auch teilweise auf Hyperbeln liegen, die in den entsprechenden Diagrammen deutlich zu erkennen sind.

Wenn eine dünne Schicht, die zum Zweck der Durchstrahlung mit schnellen Elektronen auf ein dünnes Trägerhäutchen aus Kollodium aufgedampft ist, einkristalline Struktur hat, so liegt sie im allgemeinen mit einer niedrig indizierten (also dicht besetzten) Netzebene $\eta_1\eta_2\eta_3$ parallel zur Häutchenoberfläche. Damit ist aber auch die Lage jedes Punktes des reziproken Gitters festgelegt. Besteht dagegen die Schicht — wie beim Antimon — aus einer Vielzahl kleiner Kristallite, die zwar alle auch mit ihrer $\eta_1\eta_2\eta_3$ -Ebene parallel zur Häutchenoberfläche ausgerichtet sind, sonst aber ganz willkürlich liegen, dann befinden sich die Endpunkte der Vektoren $\mathfrak{h} = h_1\mathfrak{b}_1 + h_2\mathfrak{b}_2 + h_3\mathfrak{b}_3$ der reziproken Gitter aller durchstrahlten Kristallite auf Kreisen mit dem Vektor $\eta_1\mathfrak{b}_1 + \eta_2\mathfrak{b}_2 + \eta_3\mathfrak{b}_3$ als Achse (vgl. Fig. 1). Denn dieser Vektor steht ja senkrecht zur Häutchenoberfläche, die seinen Anfangspunkt, den Nullpunkt der reziproken Gitter aller Kristallite, enthalten soll.

In einem kartesischen Koordinatensystem (x', y', z') , das so gewählt ist, daß die x' - und y' -Achse in die Häutchenoberfläche fallen, wie man in Fig. 1 erkennt, genügen die Kreise dann den Gleichungen

$$z' = \frac{(\mathfrak{h}, \eta_1\mathfrak{b}_1 + \eta_2\mathfrak{b}_2 + \eta_3\mathfrak{b}_3)}{|\eta_1\mathfrak{b}_1 + \eta_2\mathfrak{b}_2 + \eta_3\mathfrak{b}_3|} = F(h_1, h_2, h_3) \quad (1)$$

$$\varrho = \sqrt{x'^2 + y'^2} = \frac{|\mathfrak{h}, \eta_1\mathfrak{b}_1 + \eta_2\mathfrak{b}_2 + \eta_3\mathfrak{b}_3|}{|\eta_1\mathfrak{b}_1 + \eta_2\mathfrak{b}_2 + \eta_3\mathfrak{b}_3|} = G(h_1, h_2, h_3). \quad (2)$$

Im vorliegenden Fall kann die EWALDSche Ausbreitungskugel durch ihre Tangentialebene, die Ausbreitungsebene, ersetzt werden. Sie fällt

bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahles auf die Schicht mit der Häutchenoberfläche zusammen. Kippt man die Schicht, d.h. strahlt man unter einem von Null verschiedenen Winkel φ ein, so gilt für die Ausbreitungsebene in dem gewählten Koordinatensystem die einfache Gleichung:

$$z' = y' \cdot \operatorname{tg} \varphi, \quad (3)$$

wenn ihr Schnitt mit der Häutchenoberfläche in die x' -Richtung fällt, eine Annahme, die keine Einschränkung der Allgemeinheit in sich schließt. Die Schnittpunkte der Ausbreitungsebene mit dem System

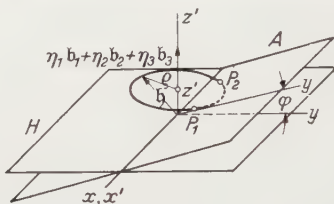


Fig. 1. Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse im Raum des reziproken Gitters. H Häutchenoberfläche, A Ausbreitungsebene, φ Neigungswinkel der beiden Ebenen bzw. Einfallswinkel des Elektronenstrahles; x', y', z' mit der Häutchenoberfläche verbundenen Koordinatensystem; x, y mit der Ausbreitungsebene verbundenen Koordinatensystem. $\eta_1 b_1 + \eta_2 b_2 + \eta_3 b_3$ die Texturrichtung repräsentierender Vektor; b beliebiger reziproker Gittervektor; ρ Radius des Kreises, auf dem der Endpunkt von b liegt; z' Höhe des Kreises über der Häutchenoberfläche; P_1 und P_2 Schnittpunkte dieses Kreises mit der Ausbreitungsebene.

von Kreisen, z. B. P_1 und P_2 in Fig. 1, zeigen dann mögliche Interferenzreflexe an. Um zu sehen, wie sie in der Ausbreitungsebene liegen, wird in dieser ein neues Koordinatensystem durch die Transformationen

$$y = \frac{y'}{\cos \varphi}, \quad (4)$$

$$x = x' \quad (5)$$

eingeführt.

Damit ergeben sich für die Koordinaten der Reflexe in der Ausbreitungsebene die Gleichungen

$$y \cdot \sin \varphi = F(h_1, h_2, h_3), \quad (6)$$

$$x^2 + y^2 \cos^2 \varphi = G^2(h_1, h_2, h_3). \quad (7)$$

Die Gl. (6) stellt eine Schar von Geraden parallel zur Kippachse der Schicht dar, Gl. (7) immer eine Schar von ähnlichen Ellipsen. Beide Scharen enthalten als Parameter die nach den Gln. (1) und (2) zu berechnenden Funktionen $F(h_1, h_2, h_3)$ und $G(h_1, h_2, h_3)$. Die Geraden und Ellipsen werden sich offenbar dann gut beobachten lassen, wenn die Funktionen F und G so beschaffen sind, daß sie für möglichst viele Indextripel $h_1 h_2 h_3$ jeweils gleiche Werte annehmen. Das ist z. B. der Fall bei einem rhomboedrischen Gitter (wie es beim Antimon vorliegt),

dessen 111-Ebene parallel zur Schichtunterlage verläuft, wo die Bestimmung von F und G nach den Vorschriften der Gln. (1) und (2) zu den Beziehungen:

$$F(h_1, h_2, h_3) = b \sqrt{\frac{1 + 2 \cos \beta}{3}} (h_1 + h_2 + h_3), \quad (8)$$

$$G(h_1, h_2, h_3) = b \sqrt{\frac{2(1 - \cos \beta)}{3}} \sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 - h_1 h_2 - h_2 h_3 - h_3 h_1} \quad (9)$$

führt¹.

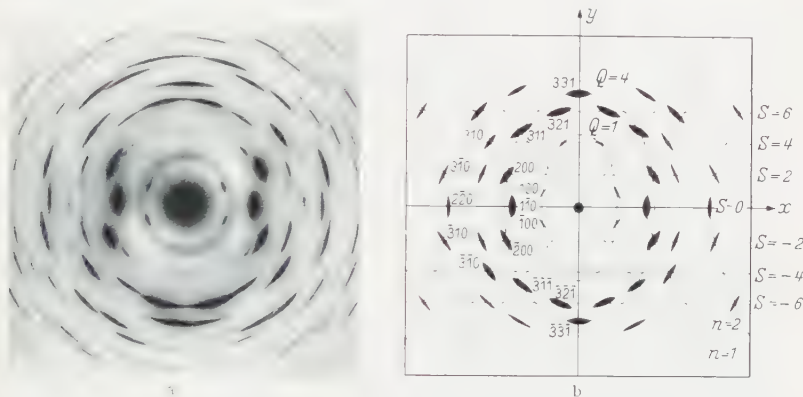


Fig. 2a u. b. a Elektroneninterferenzdiagramm einer dünnen Antimonschicht bei Einstrahlung unter $\varphi = 45^\circ$. b Übersichtsskizze zu diesem Diagramm, in der einige Geraden, Ellipsen und Hyperbeln, auf denen die Reflexe liegen, hervorgehoben sind. x, y Koordinatensystem wie in Fig. 1. Die Bedeutung von S, Q und n ist im Text erläutert.

Auf den Geraden ist also die Summe der Indizes $S = h_1 + h_2 + h_3$ konstant, auf den Ellipsen die quadratische Form $Q = h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 - h_1 h_2 - h_2 h_3 - h_3 h_1$. Beide, Geraden und Ellipsen, sind in den Fig. 2 und 3 deutlich zu erkennen².

Die Koordinaten der Reflexe ergeben sich dann aus den Gln. (6) und (7) zu:

$$y = \frac{F}{\sin \varphi}, \quad (10)$$

$$x = \pm \sqrt{G^2 - F^2 \cot^2 \varphi}. \quad (11)$$

In der Fig. 2 fällt aber weiter deutlich auf, daß einige Reflexe anscheinend noch auf Hyperbeln liegen und zwar genügen die Indizes dieser Reflexe den Bedingungen:

$$h_1 = m + n, \quad (12)$$

$$h_2 = m - n, \quad (13)$$

$$h_3 = 0, \quad (14)$$

¹ Bei einem rhomboedrischen Gitter haben die primitiven Translationen des reziproken Gitters $\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2$ und \mathbf{h}_3 alle den gleichen Betrag b und schließen unter sich den Winkel β ein.

² Vgl. hierzu auch RÜHLE, R.: Optik **7**, 279 (1950).

wobei m und n ganze Zahlen bedeuten. Setzt man diese Ausdrücke für h_1 , h_2 und h_3 unter Berücksichtigung von (8) und (9) mit den Werten für das reziproke Antimongitter¹ $b = 0,282 \text{ [\AA}^{-1}]$ und $\cos \beta = -0,352$ in die Gln. (10) und (11) ein, so kann man aus diesen m eliminieren und bekommt damit die Gleichung eines Kegelschnittes, welche lautet²:

$$\frac{x^2}{0,215 n^2} - \frac{y^2 (2,28 \sin^2 \varphi - \cos^2 \varphi)}{0,215 n^2} = 1. \quad (15)$$

Wenn die Differenz $2,28 \sin^2 \varphi - \cos^2 \varphi$ positiv ist, stellt die Gl. (15) tatsächlich eine Hyperbel dar.

Die Laufzahl n deutet an, daß es sich hier um eine Hyperbelschar handelt, wie aus den Fig. 2 und 3 auch hervorgeht.

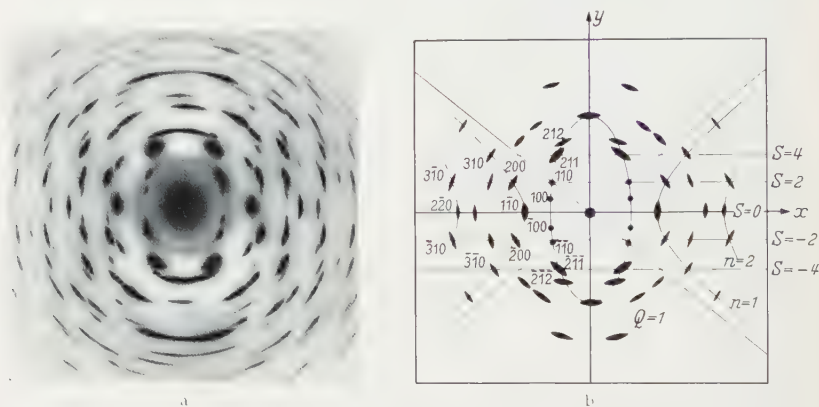


Fig. 3 a, b. a Elektroneninterferenzdiagramm derselben Antimonschicht wie in Fig. 2 bei Einstrahlung unter $\varphi = 60^\circ$. b Übersichtsskizze zu diesem Diagramm. Text wie unter Fig. 2.

Von Interesse sind nun noch die Asymptoten der Hyperbeln, die durch den Nullpunkt des Koordinatensystems in der Ausbreitungsebene verlaufen und in ihrer Lage gegen die x -Achse durch den Richtungstangens

$$\operatorname{tg} \psi = \pm \frac{1}{\sqrt{2,28 \sin^2 \varphi - \cos^2 \varphi}} \quad (16)$$

bestimmt sind.

Dieser Tangens wächst über alle Grenzen für $2,28 \sin^2 \varphi = \cos^2 \varphi$ oder $\varphi = 33^\circ 30'$, d.h. die Hyperbeln sind also nur bei Einfallswinkeln von $\varphi > 34^\circ$ zu beobachten. Bei Annäherung an diesen Grenzwert entarten sie zu einer äquidistanten Geradenschar, die jedoch zu der durch die Gl. (6) gegebenen senkrecht verläuft. Bei noch kleineren Einfallswinkeln

¹ Diese Werte wurden berechnet nach den Angaben für das Antimongitter von R. GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949, S. 251.

² x und y sind in Gl. (15) in $[\text{\AA}^{-1}]$ einzusetzen.

liegen die Reflexe nach der Gl. (15) dann auf einer Ellipsenschar, die von der durch Gl. (7) gegebenen verschieden ist. Diese Ellipsen werden aber für $\varphi = 0^\circ$ auch zu Kreisen.

Den kleinsten möglichen Wert erreicht der $\operatorname{tg} \psi$ für einen Einfallswinkel $\varphi = 90^\circ$, womit sich ein Wert von $\psi = 33^\circ 30'$ ergibt. Eine kleinere Neigung der Asymptoten gegen die x -Achse, die reelle Achse der Hyperbeln, ist also nicht möglich.

Zur besseren Übersicht sind die Hyperbeln mit den Laufzahlen $n = 1$ und $n = 2$ sowie ihre gemeinsamen Asymptoten in den Fig. 2b und 3b noch einmal besonders eingezeichnet. Man erkennt deutlich die oben abgeleitete Abhängigkeit ihrer Gestalt vom Einfallswinkel φ , der den Wert von 45° bei der Fig. 2 und 60° bei Fig. 3 annahm.

Die Anordnung der Reflexe auf den Geraden und Ellipsen und bei größeren Einfallswinkeln auch auf den Hyperbeln beweist schließlich, daß die Annahme über die Struktur der Antimonschicht richtig ist, wonach die Kristallite lediglich mit ihrer 111-Ebene parallel zur Unterlage und sonst willkürlich liegen¹. Das Auftreten der Hyperbeln ist eigentlich nur von mathematischem Interesse. Auf ihnen liegen nämlich — soweit es sich beobachten läßt — nur Ebenen der Zone [001]. Es erscheint aber durchaus möglich, daß sich bei geeigneter Wahl von Bedigungen für die Indizes h_1 , h_2 und h_3 ähnlich denen der Gln. (12), (13) und (14) noch andere Kurven ergeben, auf denen die Reflexe liegen. Derartige Kurven können sich in anderen Elektronenbeugungsdiagrammen vielleicht auch deutlich zu erkennen geben und für deren Deutung von Wichtigkeit sein.

Herrn Professor MÖNCH möchte ich für sein stets förderndes Interesse an dieser Arbeit meinen Dank aussprechen.

Halle a. d. Saale, II. Physikalisches Institut der Martin-Luther-Universität.

¹ Oft ist auch eine weitergehende Orientierung zu beobachten; sie gibt sich dadurch zu erkennen, daß auch beim Einfallswinkel $\varphi = 0^\circ$ die Interferenzringe in regelmäßiger Weise in einzelne Bögen aufgeteilt sind. Vgl. z.B. v. LAUE, M.: Materiewellen und ihre Interferenzen, S. 125, Leipzig 1948.

Gitterkonstanten und Textur dünner Indiumschichten.

Von

U. ZORLL.

Mit 4 Figuren im Text.

(Eingegangen am 5. September 1954.)

An dünnen, im Hochvakuum auf Kollodiumhäutchen aufgedampften Indiumschichten wird mit Hilfe des bekannten LiF-Gitters eine Gitterkonstantenbestimmung aus Elektronenbeugungsdiagrammen vorgenommen. Weitere Diagramme, die mit schräg auf die Indiumschicht einfallendem Elektronenstrahl erhalten wurden, zeigen, daß der überwiegende Teil der Kristallite mit der (111)-Ebene parallel zur Unterlage orientiert ist. Es scheint jedoch für einen geringen Teil der Kristallite noch eine andere Orientierung zu bestehen.

Die dünnen Indiumschichten wurden bei einem Druck von 10^{-4} bis 10^{-5} Torr auf ein Trägerhäutchen aus Kollodium aufgedampft und anschließend mit schnellen Elektronen (Beschleunigungsspannung etwa 55 kV) durchstrahlt. Bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahles ergab sich das in Fig. 1a wiedergegebene Interferenzdiagramm. Die Indizierung war bei Annahme des bekannten flächenzentriert-tetragonalen Gitters¹ einwandfrei möglich. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten diente als Eichsubstanz LiF², das in dünner Schicht auf die Rückseite des Häutchens gedampft wurde. Das Diagramm des LiF überlagert sich dem des Indiums, wie es in der Fig. 1b deutlich zum Ausdruck kommt. Die schärfsten Interferenzringe wurden vermessen und aus ihnen die Gitterkonstanten des tetragonalen Gitters durch Ausgleichsrechnung zu:

$$a = 4,615 \text{ \AA}, \quad c = 4,910 \text{ \AA}$$

bestimmt. Der relative Fehler dieser Werte ist sicher kleiner als $\pm 2^0_{/00}$.

Um einen eventuell auftretenden Fehler zu erfassen, der dadurch entsteht, daß der Elektronenstrahl zuerst die Indiumschicht, dann das Kollodiumhäutchen und schließlich die LiF-Schicht durchsetzt und damit in der angegebenen Reihenfolge an Energie verliert, wurde die Gitterkonstantenbestimmung auch an einem Diagramm vorgenommen, bei dem die Durchstrahlung in umgekehrter Richtung vor sich ging. Dabei ergaben sich innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Werte für a und c , ein Einfluß der Reihenfolge der Durchstrahlung war also nicht festzustellen.

¹ Nähere ausführliche Literaturangaben in GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Nr. 37, S. 25. Berlin 1936.

² KÖNIG, H.: Naturwiss. **34**, 375 (1947).

Während die Aufnahme der Fig. 1a zunächst den Eindruck erweckt, daß die Indiumschicht eine polykristalline Struktur ohne Vorzugsrichtungen hat, verraten die in den Fig. 2 und 3 wiedergegebenen Diagramme, die bei schräg einfallendem Elektronenstrahl aufgenommen wurden, daß bei den Schichten doch eine Textur vorhanden ist.

Beisenkrechter Durchstrahlung (Fig. 1a) fallen vor allem die Reflexe (220) und (202) durch ihre große Intensität auf. Es ist daher zu vermuten, daß eine Netzebene des reziproken Gitters, die diese Reflexpunkte enthält — und zwar wäre das die (111)-Ebene — annähernd die Tangentialebene der EWALDSchen Ausbreitungskugel bildet. Das bedeutet wegen der Kleinheit der Wellenlänge

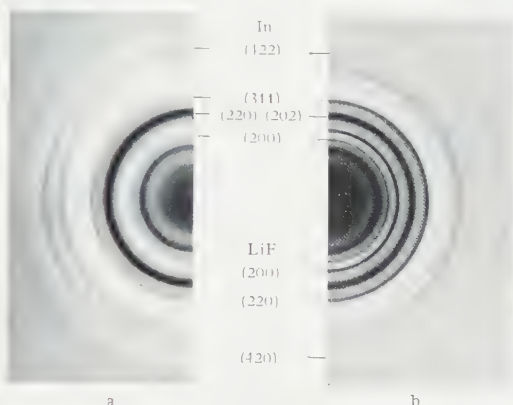


Fig. 1 a u. b. a Interferenzdiagramm einer dünnen Indiumschicht bei senkrechter Durchstrahlung, b Interferenzdiagramm der gleichen Schicht mit LiF-Eichringen. Die Interferenzringe des Indiums (220) und (202) sind in den Originalaufnahmen scharf voneinander getrennt und erscheinen nur hier durch das Wiedergabeverfahren als ein breiter Ring.

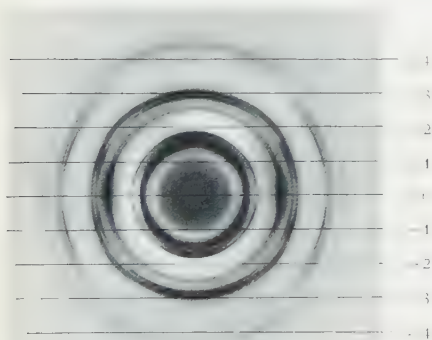


Fig. 2.

Fig. 2. Interferenzdiagramm einer dünnen Indiumschicht bei einem Einfallswinkel des Elektronenstrahles von 31° . Die Reflexe liegen annähernd auf Geraden, auf denen die Indizesumme jeweils konstant ist und den rechts angegebenen Wert hat.

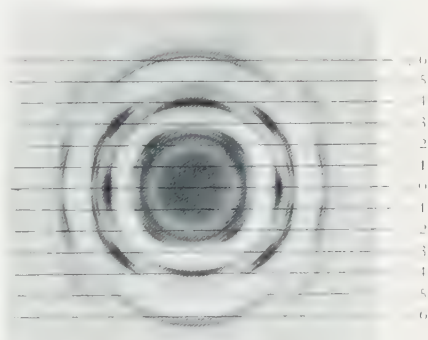


Fig. 3.

Fig. 3. Interferenzdiagramm wie in Fig. 2, das bei einem Einfallswinkel von 53° aufgenommen wurde.

praktisch, daß die Ausbreitungskugel diese Reflexpunkte trifft. Da aber die (111)-Ebene des reziproken Gitters nur eine geringe Neigung gegen die (111)-Ebene des eigentlichen Raumgitters des Indiums hat,

ist anzunehmen, daß die Kristallite mit dieser Netzebene parallel zur Unterlage ausgerichtet sind. Eine gute Kontrolle für diese Annahme bietet die Anwendung eines schon früher beschriebenen Verfahrens¹.

Die dort angewandte Methode besagt, daß bei schräg einfallendem Strahl die Reflexe mit den Indizes (h_1, h_2, h_3) im Interferenzbild auf Geraden parallel zur Kippachse des Objektes liegen müssen, deren Abstände von der durch den Mittelpunkt des Diagramms gehenden Geraden gegeben sind durch

$$y = \frac{(h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3, b_1 + b_2 + b_3)}{b_1 + b_2 + b_3 \sin \varphi}. \quad (1)$$

Die Ausrechnung führt auf:

$$y = \frac{h_1 + h_2 + \frac{a^2}{c^2} h_3}{a^2 \sqrt{\frac{2}{a^2} + \frac{1}{c^2} \sin \varphi}}. \quad (2)$$

Da das tetragonale Indiumgitter annähernd kubisch ist, kann in Gl. (2) $a \approx c \approx \frac{a+c}{2} = d$ gesetzt werden, wodurch sie sich wesentlich vereinfacht zu:

$$y = \frac{\sqrt{3}}{3 d \sin \varphi} (h_1 + h_2 + h_3). \quad (3)$$

Die Einzeichnung dieser Geraden in die Diagramme der Fig. 2 und 3 zeigt auch tatsächlich, daß die Schwerpunkte der Reflexbögen auf diese Geraden zu liegen kommen und daß ihre Indizestripel auch die Gl. (3) erfüllen. Demnach stellt die (111)-Richtung des reziproken Gitters tatsächlich die Texturachse der Kristallite dar. Das Ergebnis wurde auch durch Anwendung einer von KIRCHNER² angegebenen Methode zur Texturbestimmung bestätigt.

Wenn nun alle Kristallite der Schicht in dieser Weise ausgerichtet wären, müßten in den Diagrammen der Fig. 2 und 3 nur Reflexbögen zu beobachten sein; statt dessen sind aber trotzdem noch die vollständigen DEBYE-SCHERRER-Ringe — wenn auch nur mit geringer Intensität — zu erkennen. Vor allem aber zeigt dann das Diagramm der senkrechten Durchstrahlung (Fig. 1a) zu viele Interferenzringe. Das wird an Hand der Fig. 4 verständlich, die schematisch die Lage der Punkte des reziproken Gitters zu der Texturachse darstellt unter der vereinfachten Annahme eines kubischen Gitters für das Indium, deren Berechtigung oben gezeigt wurde. Diese Achse, repräsentiert durch den Vektor $b_1 + b_2 + b_3$, fällt in die z -Richtung, sie gibt gleichzeitig die Einfallrichtung des Elektronenstrahles an. Die Ausbreitungskugel hat demnach eine Lage, die durch ihre Spur AB in der Zeichenebene gekennzeichnet

¹ ZORLL, U.: Z. Physik **139**, 649 (1954).

² KIRCHNER, F.: Z. Physik **76**, 593 (1932).

ist. Es fallen dann die Reflexe¹ (220), (422) und (440) auf diese Ausbreitungskugel, d. h. sie allein müßten im Diagramm zu beobachten sein. Die Lage der übrigen Gitterpunkte, die Interferenzreflexen in Fig. 1a zugeordnet sind, zu der Ausbreitungskugel zeigt die Fig. 4 ebenfalls und es ist beim Vergleich mit Fig. 1a offensichtlich, daß diejenigen Reflexe, die der Ausbreitungskugel am nächsten gelegen sind, auch noch eine verhältnismäßig große Intensität haben. Denn es genügt schon eine Kippung der Texturachse um einen Winkel bis zu etwa 20° , wobei die Ausbreitungskugel in die Lage $A'B'$ kommt, damit diese eine weitere Anzahl von Reflexpunkten erfaßt.

Das Auftreten des (200)-Ringes in Fig. 1a dagegen, der doch immerhin merkliche Intensität hat (während der (002)-Ring nicht zu beobachten ist), kann so nicht erklärt werden. Es ist daher anzunehmen, daß sich auch ein geringer Teil der Kristallite vollständig unorientiert auf dem Häutchen befindet.

Es sei aber noch darauf hingewiesen, daß in den Fig. 2 und 3 gerade der (200)-Ring noch Intensitätsmaxima zeigt, die durch eine Vorzugsorientierung nach (111) nicht erklärt werden können, sondern für die sich nach KIRCHNER² eine Neigung der Normalen der (100)-Ebene gegen eine andere Texturachse von 78° ergibt. Wie diese Achse zu indizieren ist, muß weiteren Untersuchungen überlassen bleiben.

Die Texturuntersuchungen haben also ergeben, daß in der aufgedampften Indiumschicht der überwiegende Teil der Kristallite sich mit der (111)-Ebene parallel zur Unterlage ausrichtet, wobei jedoch anscheinend eine Neigung der Vorzugsrichtung der Kristallite untereinander bis zu etwa 20° auftritt. Ein geringerer Teil der Kristallite dagegen ist völlig willkürlich angeordnet. Weiterhin scheint aber auch für einen Teil der Kristallite noch eine andere Vorzugsrichtung zu bestehen.

Herrn Professor MÖNCH danke ich vielmals für sein wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit.

Halle a. d. Saale, II. Physikalisches Institut der Martin-Luther-Universität.

¹ Im Falle des tetragonalen Gitters wären in der Fig. 4 statt eines Gitterpunktes je zwei nahe beieinanderliegende einzuzeichnen. Für die Übersicht über die zu erwartenden Reflexe genügt aber diese vereinfachte Darstellung.

² KIRCHNER, F.: a. a. O.

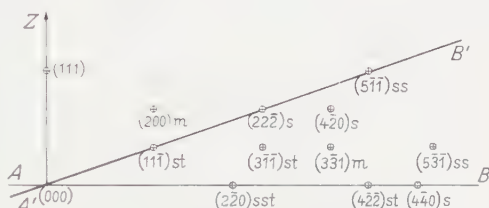


Fig. 4. Schematische Darstellung der Lage der Punkte des reziproken Gitters zur Texturachse, der (111)-Richtung des reziproken Gitters. AB Spur der Ausbreitungskugel bei Überlagerung der Indirektionsrichtung der Elektronen mit der Texturachse. $A'B'$ Spur der Ausbreitungskugel, wenn die Einfallsrichtung gegen die Texturachse um 20° geneigt ist. Hinter den Indizes sind die Intensitäten der Interferenzen in Fig. 1a angegeben.

Autorenverzeichnis des 139. Bandes.

- ALTENHEIN, H. J., und K. MOLIÈRE, Interferenzbrechung von Elektronenstrahlen. II. Die Feinstruktur der Interferenzen von Magnesiumoxyd-Kristallen. S. 103.
- BAGCHI, S. N. s. HOSEMAN, R. S. 1.
- BAUER, A., und P. SCHULZ, Elektrodenfälle und Bogengradienten in Hochdruckentladungen, insbesondere bei Xenon. S. 197.
- BENNEWITZ, H. G., und W. PAUL, Eine Methode zur Bestimmung von Kernmomenten mit fokussiertem Atomstrahl. S. 489.
- BOERSCH, H., Experimentelle Bestimmung der Energieverteilung in thermisch ausgelösten Elektronenstrahlen. S. 115.
- , und K.-J. HANSZEN, Abbildung von Verdampfungsquellen mit dem Lochkameraverfahren. S. 243.
- BRUNNER, G., und A. LÖSCHE, Modellversuche zur Darstellung magnetischer Kernresonanzerscheinungen. S. 569.
- BUSSE, CL.-A., und F. SAUTER, Zur Theorie des elektrischen Widerstandes guter metallischer Leiter. S. 440.
- BUSZ, G., und W. FINKELNBURG, Thermische Lichtbögen hoher Temperatur und niedriger Brennspannung. S. 212.
- CAPPELLER, U., und R. KLINGELHÖFER, Über eine γ - γ -Winkelkorrelation beim Zerfall von ^{90}Mo und das Termschema des ^{99}Tc . S. 402.
- CZERNY, M., Zur Integration des PLANCKschen Strahlungsgesetzes. S. 302.
- ECKHARDT, W. s. GENZEL, L. S. 578 u. 592.
- ELSNER, B. s. TIMM, U., und H. NEUERT. S. 425.
- FINKELNBURG, W. s. BUSZ, G. S. 212.
- FISCHER, F., Der Einfluß von Gitterstörungen auf die ultraviolette Eigenabsorption von Kaliumjodid. S. 328.
- FRAGSTEIN, C. V., Die Bestimmungen von Schichtdicke und optischen Konstanten bei „dünnen“ Schichtdicken. S. 163.
- GENZEL, L., und W. ECKHARDT, Spektraluntersuchungen im Gebiet um 1 mm Wellenlänge. I. Konstruktion des Spektrometers und dessen Grundspektren. S. 578.
- — Spektraluntersuchungen im Gebiet um 1 mm Wellenlänge. II. Die Rotationsspektren von HCN und H_2S . S. 592.
- GLASER, W., Zur Begründung der wellenmechanischen Elektronentheorie. S. 276.
- GOBRECHT, H., D. HAHN und B. GRETZINGER, Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz der Alkalipolysulfid- und Uranylsalzphosphore. S. 309.
- — und K. SCHEFFLER, Zum Leuchtmechanismus von Zinkoxydphosphoren. S. 365.
- GRASS, G., Zur Anwendung der DRUDEschen Theorie der freien Elektronen auf das optische Verhalten der Metalle im Sichtbaren und Ultraviolett. S. 358.
- GRETZINGER, B. s. GOBRECHT, H., und D. HAHN. S. 309.
- HAHN, D. s. GOBRECHT, H., und B. GRETZINGER. S. 309.
- s. GOBRECHT, H., und K. SCHEFFLER. S. 365.
- HAKEN, H., Zum Energieschema des Systems Elektron-schwingendes Gitter. S. 66.
- HANSZEN, K.-J. s. BOERSCH, H. S. 243.

- HELLWEGE, K. H., und U. JOHNSEN, Die elektrische Anomalie wasserhaltiger Kristalle mit und ohne Strukturumwandlung. S. 484.
- HOSEMANN, R., und S. N. BAGCHI, Die Berechnung der LORENTZ-invarianten Struktur der GREENSchen Funktion der sog. allgemeinen Wellengleichung mittels Faltungsoperationen im MIN-KOWSKI-Raum und seinem FOURIER-Raum. S. 1.
- JOHNSEN, U. s. HELLWEGE, K. H. S. 484.
- JUST, K., Zur Wahl von Feldgleichungen der projektiven Relativitätstheorie. S. 498.
- KLEINKNECHT, H., und K. SEILER, Einkristalle und p - n -Schichtkristalle aus Silizium. S. 599.
- KLINGELHÖFER, R. s. CAPPELLER, U. S. 402.
- KOSSEL, F., und K. KREBS, Der Einfluß von Sekundärelektronen auf die Zündung von Hochfrequenzentladungen. S. 189.
- KRANZ, J., Untersuchungen über die irreversible Magnetisierung und Nachwirkung. S. 619.
- KREBS, K. s. KOSSEL, F. S. 189.
- KRÖNER, E., Die isotropen Spannungsfunktionen der dreidimensionalen Elastizitätstheorie. S. 175.
- LANGE, H., Die Manganbanden und ihre Trennung im Lumineszenzspektrum von Calciumsilikat (Mn, Pb). S. 346.
- LINDENBERGER, K. H., und P. MEYER, Zum Übergangseffekt der Nukleonenelemente in Blei und Kohle. S. 372.
- LJOLJE, K., Zur Theorie der elektrischen Leitfähigkeit. S. 388.
- LÖSCHE, A. s. BRUNNER, G. S. 569.
- LÜCKE, K. s. PITSCH, W. S. 413.
- MAECKER, H., und T. PETERS, Das Elektronenkontinuum in der Säule des Hochstromkohlebogens und in anderen Bögen. S. 448.
- MEIXNER, J., Thermodynamische Erweiterung der Nachwirkungstheorie. S. 30.
- MEYER, P. s. LINDENBERGER, K. H. S. 372.
- MOLIÈRE, K. s. ALTENHEIN, H. J. S. 103.
- NEUERT, H. s. TIMM, U., und B. ELSNER. S. 425.
- NIEHRS, H., Elektronen-Doppelinterferenz unter Auslöschung des dritten Wellenfeldes. S. 88.
- NISSEN, W., Untersuchungen an einem Wasserstoff-Hochdruckbogen. S. 638.
- PAPAPETROU, A., Eine Theorie des Gravitationsfeldes mit einer Feldfunktion. S. 518.
- PAUL, W. s. BENNEWITZ, H. G., S. 489.
- PETERS, T. s. MAECKER, H. S. 448.
- PITSCH, W., und K. LÜCKE, Zur Theorie der elastischen Nachwirkung in kohlenstoffarmem α -Eisen bei Torsion. S. 413.
- RÖSSLER, F., Vorschlag zur Deutung der längstwelligsten Ultrarotemission der Quecksilberhochdruckentladung. S. 56.
- RUPPRECHT, G., Untersuchungen der elektrischen und lichtelektrischen Leitfähigkeit dünner Indiumoxydschichten. S. 504.
- SAUTER, F. s. BUSSE, CL.-A. S. 440.
- SCHEFFLER, K. s. GOBRECHT, H., und D. HAHN. S. 365.
- SCHERRER, W., Zur linearen Feldtheorie. I. (Ein Wirkungsprinzip und seine Anwendung in der Kosmologie.) S. 44.
- SCHMIDT, H., Lichtabsorption in klassischer und quantentheoretischer Beschreibung. S. 433.
- SCHMIDT, K. J., Die Elektronenlawine im Plattenzähler. S. 251.
- Elektronen-Nachlieferung bei Lawinenentladungen in Gas-Dampf-Gemischen. (Ein Beitrag zum Mechanismus des Plattenzählers.) S. 266.
- SCHULZ, P. s. BAUER, A. S. 197.
- SEILER, K. s. KLEINKNECHT, H. S. 599.
- SPEER, F., Eine Bestimmung des reflektierten Anteils der Sekundärelektronenemission von Kupfer und Gold. S. 226.
- STEUDEL, A., und H. THULKE, Ein Beitrag zu den Elektronenkonfigurationen im Ru I-Spektrum. S. 239.

- SÜSSMANN, G., Die Wärmekapazität des Atomkerns nach dem Gaströpfchenmodell. S. 533.
- Die Freiheitsgrade des Gaströpfchenmodells für den Atomkern. S. 543.
- THULKE, H. s. STEUDEL, A. S. 239.
- TIMM, U., H. NEUERT und B. ELSNER, Die Winkelverteilung der bei den D,D-Reaktionen im Bereich niedriger D-Energien emittierten Teilchen. S. 425.
- WEGENER, H., Quantitative Untersuchungen der Oberflächendiffusion von Kalium auf Quarz. S. 464.
- WOLF, H. CH., Die sensibilisierte Fluoreszenz in organischen Mischkristallen. S. 318.
- ZOCHER, H., Räumliche und zeitliche Asymmetriebetrachtungen in der Physik, insbesondere der Kristallphysik. S. 147.
- ZORLL, U., Gesetzmäßigkeiten in Elektronenbeugungsaufnahmen von Antimonschichten mit Textur. S. 649.
- Gitterkonstanten und Textur dünner Indiumschichten. S. 654.

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO



3 8198 318 811 6

